Monographien

über

angewandte Elektrochemie

unter Mitwirkung von

Dr. E. Abel, Chemiker der Siemens & Halske A. G., Wien. — E. G. Acheson, Präsident der International Acheson Graphite Co., Niagara-Falls, N. Y. — Dr. H. Alexander, Chemiker, Berlin. — Dr. P. Askenasy, Direktor des Konsortiums für elektrochemische Industrie, Nürnberg. — H. Becker, Herausgeber von „L'Industrie électrochimique", Paris. — Geheimer Regierungs-Rat Dr. W. Borchers, Professor an der Technischen Hochschule, Aachen. — D. Chieraviglio, Ingenieur, Avigliana, Turin. — Geheimer Regierungs-Rat Dr. A. Classen, Professor an der Technischen Hochschule, Aachen. — Sh. Cowper-Coles, Herausgeber von „The Electrochemist and Metallurgist", London. — Dr. F. Dieffenbach, Professor an der Technischen Hochschule, Darmstadt. — Dr. J. Ephraim, Chemiker und Patentanwalt, Berlin. — Dr. G. Erlwein, Chefchemiker der Siemens & Halske A. G., Berlin. — Dr. P. Ferchland, Halle a. S. — A. J. Fitz-Gerald, Chemiker der International Acheson Graphite Co., Niagara-Falls N. Y. — H. Friberg, Ingenieur der Siemens & Halske A. G., Berlin. — H. Gall, Direktor der Société d'Electrochimie, Paris. — Dr. Ing. F. E. Günther, Bergingenieur, Aachen. — Dr. F. Haber, Professor an der Technischen Hochschule, Karlsruhe. — Dr. C. Häussermann, Professor an der Technischen Hochschule, Stuttgart. — Dr. G. Hausdorff, vereideter Chemiker, Essen. — Dr. R. Hammerschmidt, techn. Direktor der Akkumulatorenwerke System Pollack, Frankfurt a. M. — Dr. M. Huth, Chemiker der Siemens & Halske A. G., Wien. — Dr. K. Kellner, Generaldirektor, Wien. — J. B. C. Kerschaw, F. I. C. Elektrochemiker, London. — Staatsrat A. Krakau, Prof. am elektrotechn. Institut, St. Petersburg. — Dr. H. Landolt, Direktor der Gesellschaft für elektrochem. Industrie, Turgi. — Dr. M. Le Blanc, Professor an der Techn. Hochschule, Karlsruhe. — C. Liebenow, Ingenieur, Berlin. — Dr. R. Lorenz, Professor am eidgen. Polytechnikum, Zürich. — Dr. R. Lucion, Direktor von Solvay & Co., Brüssel. — A. Minet, Herausgeber von „L'Electrochimie", Paris. — Dr. A. Miolati, Professor am Kgl. italienischen Gewerbemuseum, Turin. — Reg.-R. A. Nettel, Mitglied des Patentamtes, Berlin. — Dr. K. Norden, Ingenieur, Berlin. — H. Nissenson, Direktor bei der Aktien-Ges. zu Stolberg und in Westfalen, Stolberg. — Dr. F. Peters, Privatdocent an der Königlichen Bergakademie, Berlin. — Dr. W. Pfanhauser, Fabrikant, Wien. — Dipl. Chem. Dr. O. Prelinger, Chemiker der Siemens & Halske A. G., Wien. — A. J. Rossi, Elektrometallurg, New-York. — E. Stassano, Elektrochemiker, Rom. — Titus Ulke, Elektrometallurg und Hütteningenieur, New-York. — M. v. Uslar, Dipl. Hütteningenieur der Siemens & Halske A. G., Berlin. — Dr. Th. Zettel, Elektrochemiker, Wien

und anderer Fachgenossen

herausgegeben

von

Viktor Engelhardt,

Oberingenieur und Chefchemiker der Siemens & Halske A. G., Wien.

XI. Band.

Halle a. S.

Verlag von Wilhelm Knapp.

1904.

Die Galvanoplastik.

Von

Dr. W. Pfanhauser,

Fabrikant von Maschinen, Apparaten und chemischen Präparaten
für Elektroplattierung,
Galvanoplastik und Metallpolierung.

Mit 35 in den Text gedruckten Abbildungen.

Halle a. S.
Verlag von Wilhelm Knapp.
1904.

Vorwort.

In meiner Monographie „Die Herstellung von Metallgegenständen auf elektrolytischem Wege und die Elektrogravüre" habe ich bereits über die in der Großtechnik angewandte Galvanoplastik und zwar vorwiegend der Galvanoplastik in Kupfer gesprochen. In vorliegender Monographie will ich eine Übersicht geben über die in der Galvanoplastik im eigentlichen Sinne des Wortes gebräuchlichen und zum Teil patentierten Verfahren und werde, um den Umfang dieses Werkes nicht allzu sehr auszudehnen, mehrmals auf die in obiger Monographie bereits eingehend behandelten Kapitel verweisen müssen.

Ich habe in diesem Werke vorwiegend die Reproduktionsverfahren behandelt, soweit sie im Dienste der Kunst und der damit zusammenhängenden Industrien für die Galvanoplastik von Bedeutung sind. Um dem sich in die Verhältnisse einweihenden Techniker tunlichst das Studium weiterer Bücher zu ersparen, habe ich gleichzeitig die in solchen Spezialwerken stets zu findenden praktischen Winke bei den verschiedenen Arbeitsweisen eingeflochten, um so ein übersichtliches Bild zu schaffen, welcher Aufwand an Personal und Raum bei den verschiedenen Manipulationen anzunehmen ist. In den meisten Fällen ist eine Kalkulation der Gestehungskosten überhaupt nicht durchführbar und wird der Leser an der Hand der gegebenen Anhaltspunkte für seinen speziellen Zweck leicht selbst herausfinden, wie er die im praktischen Betriebe so wichtige Frage der Gestehungskosten lösen kann.

Um den in die vorhandene Literatur sich Vertiefenden Gelegenheit zu bieten, sich in die Ansichten und Vorschläge der bisher tätig gewesenen Autoren einzuweihen, habe ich im ersten Kapitel

die wichtigste Literatur auf diesem Gebiete zusammengestellt. Die meisten Autoren wiederholen bloß schon Bekanntes, doch halte ich es nicht für meine Aufgabe, an dieser Stelle eine Kritik der einzelnen Bücher zu geben.

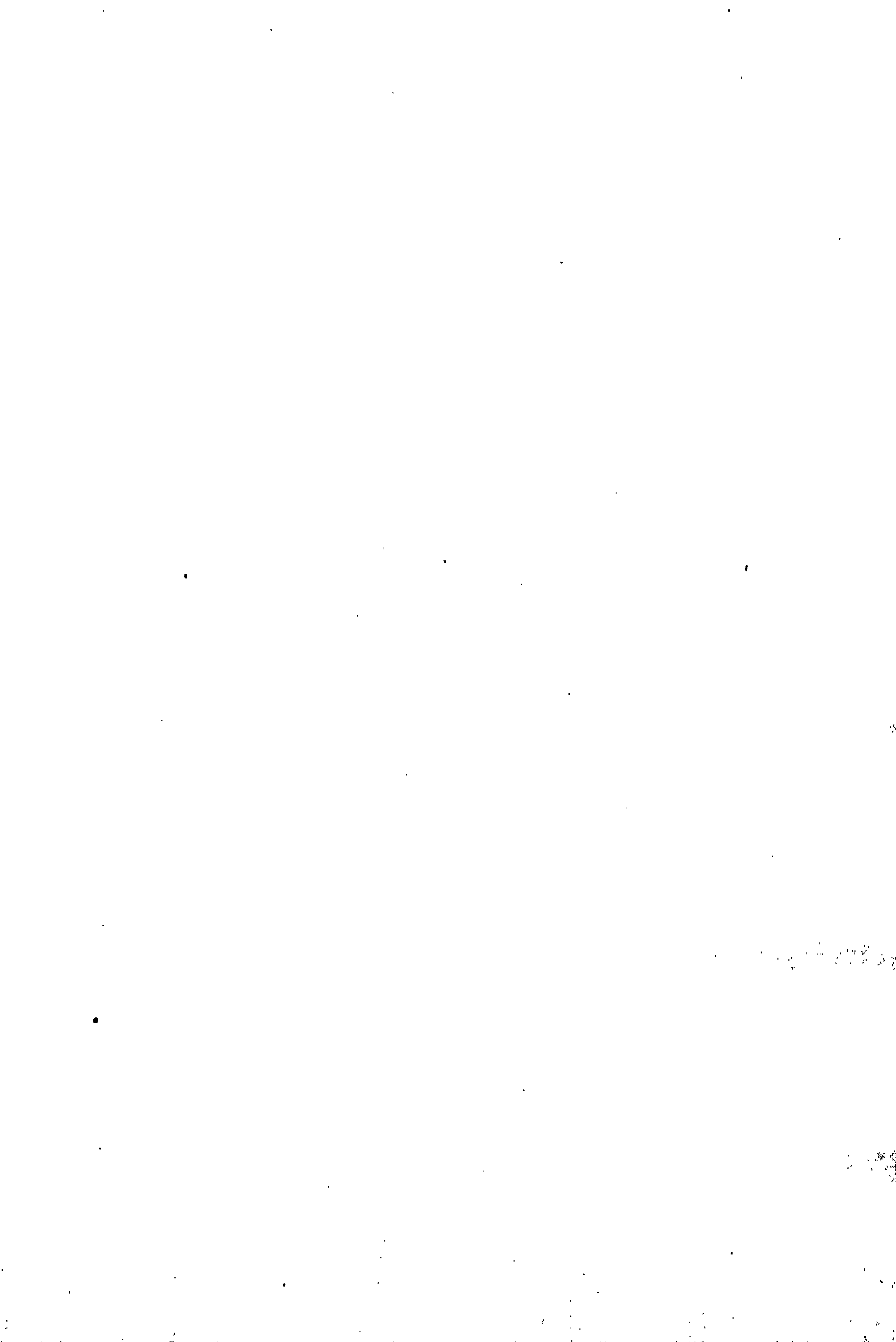
Es ist mein einziger Wunsch bei Abfassung dieser Monographie, den vorhandenen Stoff, soweit als es möglich war, derart umfassend und eingehend zu behandeln, daß dem Leser ein abgeschlossenes Bild über das auf diesem Gebiete bisher Publizierte geboten werde.

Berlin, im Februar 1904.

Der Verfasser.

Inhaltsübersicht.

Seite



I. Historischer Überblick.

Einleitung.

Wenn man die Uranfänge der Galvanoplastik suchen will, so muß man die Gräberfunde der alten Ägypter studieren, denn man findet bekanntlich an Tongefäßen, Statuen, hölzernen Waffenspitzen, Feilen usw., die in den ägyptischen Gräbern entdeckt werden, häufig dünne Kupferschichten, welche darauf schließen lassen, daß bereits damals die Galvanoplastik in irgend einer primitiven Form ausgeführt wurde.

Fortschritte in der Fachtechnik.

Die Wirkung des Daniell-Elementes scheint Warren de la Rue Veranlassung geboten zu haben, weitere Untersuchungen über die im Element stattfindende Kupferfällung anzustellen und wir finden neben vielen anderen Resultaten in einer Mitteilung des „Philosophical Magazine“ aus dem Jahre 1836 eine interessante Stelle: „Die Kupferplatte wird auch mit einem Überzug von metallischem Kupfer bedeckt und dieses fährt fort, sich abzuscheiden; es bildet sich eine Kupferplatte, welche der Unterlage so vollkommen entspricht, daß, wenn man sie abnimmt, der Abdruck jedes selbst noch so feinen Ritzes darauf zu bemerken ist“.

Diese Resultate, wie überhaupt die ganzen für die Galvanoplastik gewiß interessanten Untersuchungen, wurden aber nicht weiter verfolgt und erst Jakoby war es im Jahre 1838 vorbehalten, der Galvanoplastik den Rang in der Kunst einzuräumen, der ihr als nunmehr bereits unentbehrliches Hilfsmittel, als Kunstbehelf ersten Ranges zukommt. Jakoby nannte diese seine Erfindung Galvanoplastik und bald beschäftigte sich ein großer Kreis von Forschern mit diesen Erscheinungen. Man kam bald auf den Gedanken, auch andere Metalle, wie Nickel, Eisen, selbst Gold und Silber zu solchen Reproduktionen zu verwenden und bis heute wird noch mit unermüdlichem Eifer daran gearbeitet, ohne daß die Verfahren zu einem Schlußresultate gebracht worden, die Tätigkeit des in die Erscheinungen der verschiedenen Vorgänge sich vertiefenden Forschungsmenschen gehemmt worden wäre.

Der Gedanke, galvanoplastisch erzeugte Kupferplatten für Druckzwecke zu verwenden, die Galvanoplastik selbst zum Vervielfältigen von gravierten Kupferplatten usw. auszunutzen, wurde in dem Momente lebendig, als der Engländer Jordan durch Zufall die Beobachtung machte, daß das im Daniellschen Elemente an einer gravierten Kupferplatte abgeschiedene Metall die genaue Kopie der gravierten Platte en relief ergab. Bald wurden von gestochenen, radierten usw. Druckplatten solche Negative — „Hochdruckplatten" genannt — dargestellt, von denen man in unbeschränkter Anzahl wieder Tiefdruckplatten erzeugen oder reproduzieren konnte. Im weiteren Verlaufe der Entwicklung dieser Technik kam man dazu, direkt die Druckplatten in Kupfer herzustellen, wie z. B. bei der Heliogravure, der Galvanokaustik, dem Naturselbstdruck und wie die einzelnen Verfahren eben heißen mögen. Dabei wurde auch in der Reproduktion von Reliefs, Medaillen, in der Metallisierung von Pflanzen und Tieren, keramischen Objekten usw. weiter gearbeitet und nachdem sich die Elektrotechnik in den Dienst der Industrien gestellt hat, hat sie auch in der Galvanoplastik einen nicht unbedeutenden Abnehmer gefunden und heute gibt es eine Unzahl von Fabriken und einzelnen Gewerbetreibenden, welche sich ausschließlich der Galvanoplastik widmen und Großartiges leisten.

Literatur-Übersicht.

Was auf dem Gebiete der Galvanoplastik bereits gearbeitet wurde, zeigt nachstehendes Verzeichnis über die bisher erschienenen hauptsächlichsten Handbücher:

Alfred Roseleur, Manipulations hydroplastiques (1. Aufl. 1873, erschienen in 6. Aufl. bis 1892).

Lebrun et Maynier, Nouveau manuel complet du mouleur. 1875.

Julius Weiß, Handbuch der Galvanoplastik. 1878.

J. W. Urquhart, Electro-Plating. 1880.

Alexander Watt, Electro-Metallurgy. 1880.

Alfred Smee, Elemente der Elektrometallurgie.

Eduard Japing, Die Elektrolyse, Galvanoplastik und Reinmetallgewinnung. 1883.

Dr. F. Binder, Handbuch der Galvanoplastik. 1884.

Hippolyte Fontaine, Elektrolyse. 1885.

Arthur Freiherr von Hübl, Studien über die Erzeugung galvanoplastischer Druckplatten. Mitteilungen des k. k. Militär-Geographischen Institutes. 1886.

Emile Bouant, La Galvanoplastie. 1887.

Otto Volkmer, Betrieb der Galvanoplastik. 1888.

Wilh. Pfanhauser, Die galvanische Metallplattierung und Galvanoplastik. III. Aufl. 1890.

Hubert Steinach und Georg Buchner, Die galvanischen Metallniederschläge und deren Ausführung. I. Aufl. 1890; II. Aufl. 1896.

A. Hering, Die Galvanoplastik in der Buchdruckerkunst. 1898.

Dr. Georg Langbein[1]), Vollständiges Handbuch der galvanischen Metallniederschläge. I. Aufl. 1886; II. Aufl. 1889; III. Aufl. 1895; IV. Aufl. 1898; V. Aufl. 1903.

Dr. Hans Stockmeier, Handbuch der Galvanostegie und Galvanoplastik. 1899.

Wilh. Pfanhauser sen. und Dr. W. Pfanhauser jun., Elektroplattierung, Galvanoplastik und Metallpolierung. IV. Aufl. 1900.

II. Die vorbereitenden Arbeiten.

Unterschie von der G vanostegie

Bevor die eigentliche Metallfällung auf den dazu bestimmten Kathoden erfolgen kann, muß eine Reihe vorbereitender Arbeiten erledigt werden, um die als Form, Matrizen usw. dienenden, das Niederschlagsmaterial aufzunehmenden Objekte für den elektrolytischen Prozeß brauchbar, geeignet zu machen. Es handelt sich in der Galvanoplastik stets um stärkere Metallschichten, die aber, zum Unterschied von den elektrolytischen Metallfällungen der Galvanostegie zumeist nicht auf der Unterlage festhaften sollen. Es muß daher die Niederschlagsform derart stromleitend vorbereitet werden, daß ein Abheben des darauf erfolgenden Niederschlages in dem Falle leicht ermöglicht werden kann, wenn das Niederschlagsmetall ein Stück für sich darstellen soll. Anders verhält es sich natürlich, wo, wie beim Überziehen von Gips, Glas, Holz u. dergl., der Niederschlag die Masse fest umschließen und dauernd mit ihr vereinigt bleiben soll. Diese vorbereitenden Arbeiten zerfallen in das Abformen, das hierauf folgende Leitendmachen oder Metallisieren und die Versorgung der leitenden Stellen mit Zuleitungskontakten.

A. Das Abformen.

Die am häufigsten vorkommende Arbeit der Galvanoplastik besteht in dem Reproduzieren vorhandener Originale in Kupfer, sei es

---

[1]) Nachträglich gelangte ich in den Besitz der 5. Auflage 1903 und konnte ich nur noch durch Nachträge diese Auflage berücksichtigen.

nun die Reproduktion einer Büste, Münze, Druckplatte oder eines Bijouterieartikels oder ähnliches. Es ist klar, daß man das Original in diesen Fällen nicht als Kathode für den galvanoplastischen Prozeß verwenden kann, weil durch die Metallfällung, wobei sich das Metall genau an die Kathodenteile anlegt, ein Negativ der Kathodenoberfläche geschaffen würde, d. h. jeder Erhöhung der Kathode entspräche eine gleich große und analog geformte Vertiefung im Niederschlag und umgekehrt. Deshalb ist man gezwungen, vorerst auf irgend einem Wege ein Negativ des Originales zu schaffen, von welchem weg erst der galvanoplastische Niederschlag, dem Original getreu als Positiv gewonnen werden kann. Die verschiedenen Methoden seien nachstehend beschrieben. Selbstredend sind die Methoden nicht für jedes Original gleich gut anwendbar und muß es dem Leser überlassen werden, selbst herauszufinden, welche Methode für den jeweiligen Zweck am geeignetsten ist. Vor allem aber ist das Material und die Natur des Originals für die Wahl der Formmethode und des Formmaterials ausschlaggebend.

Die Formmateriale.

Als Formmaterial kann jedes in der zur Verwendung kommenden Lösung unlösliche Material gelten, welches als leicht schmelzbare Metall- oder Wachskomposition auf das Original aufgegossen werden kann und nach der Abkühlung wieder erhärtet, ohne daß die Feinheit der Oberfläche eine Einbuße erleiden würde. Es sind daher Metallkompositionen oder Wachsarten, welche beim Erkalten ein kristallinisches Gefüge zeigen, ausgeschlossen. Andere Arten von Formmaterialien sind solche, welche bei einer bestimmten Temperatur plastisch werden und welche durch Druck die Form des Originales annehmen. Schließlich kann auch der Gipsbrei speziell in solchen Fällen geeignet erscheinen, wo die mathematische Genauigkeit der reproduzierten Stücke nicht in Betracht kommt. In besonders heiklen Fällen, wie z. B. beim Banknotendruck, werden sogar die Formen galvanoplastisch vom Original vervielfältigt und wird die Reproduktion selbstredend haarscharf die Feinheiten des Originals wiedergeben müssen.

Abformen flacher Objekte.

Je nach der Form des nachzubildenden Gegenstandes ist die Abformmethode verschieden. Flache ornamentale Verzierungen, flache Reliefs aus Metall, Medaillen und schließlich Präge- und Druckplatten werden gewöhnlich mittels der Presse abgeformt. Das geeignet vorbereitete Modell, wie wir das abzuformende Arbeitsstück nennen wollen, wird auf das halbweiche Massestück gelegt und auf der Presse — gewöhnlich einer Schlagradpresse nebenstehend abgebildeter Konstruktion — in die Formmasse eingedrückt.

Abformen mittels der Schlagradpresse.

Damit die Formmasse auf dem Tische der Presse nicht adhäriert, wird die Platte zumeist mit Graphit eingestäubt. Bei Verwendung von Guttapercha wird der Tisch der Presse sowie die Unterseite des Guttaperchastückes mit Glyzerin befeuchtet, um das oft vorkommende Ankleben der Guttapercha nach dem Pressen zu verhindern. Derselben Behandlung wird das Modell unterzogen.

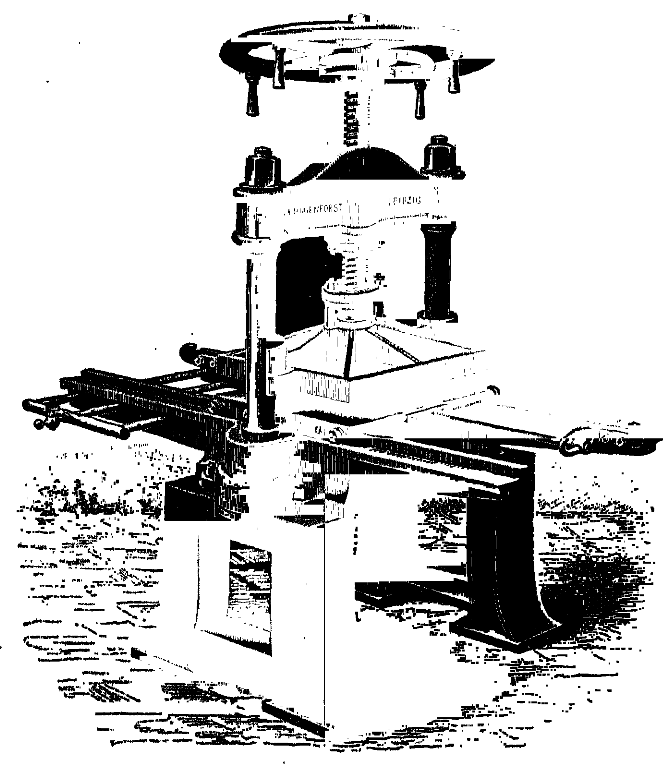


Fig. 1.

Das Abformen mit der Spindelpresse wird nur für kleinere Modelle oder in galvanoplastischen Anstalten für den Buchdruck nur für kleinere Holzstöcke u. dergl. ausgeführt. Größere Flächen kann man mit der Spindelpresse nicht mehr abformen, hierzu bedient man sich der hydraulischen Pressen. Infolge des mit diesen Pressen zu erzielenden hohen Druckes, der sich auch bei den größten Matrizen auf die ganze Fläche gleichmäßig verteilt, ist es möglich, die feinsten Details vollkommen scharf abzuformen. Die Manipulation beim Prägen variiert nach dem verwendeten Formmaterial. Gewöhnlich aber wird die Formmasse in einen Metall-

Abforme[n] mittels d[er] hydraulisch[en] Presse.

kasten oder bei Guttapercha in einen eisernen, ca. 2—5 cm hohen Eisenring eingebettet, mit Graphit bestreut, das ebenso behandelte Modell daraufgelegt, von Hand etwas angedrückt und in die Mitte des Preßtisches gelegt, worauf durch Einpumpen von Wasser in den Rezipienten der Presse der Tisch gegen das Kopfstück gehoben wird. Die Stärke des Druckes ist ebenfalls verschieden. So werden für Abformungen in Blei mitunter bis zu 50 000 kg Druck angewendet. Es ist angezeigt, die Modelle so lange in der Presse

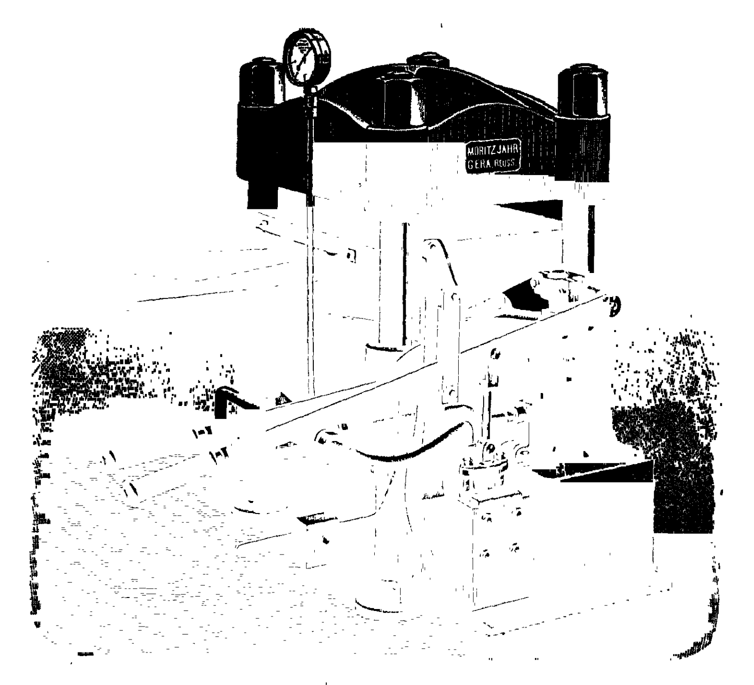


Fig. 2.

verweilen zu lassen, bis Modell und Formmasse die normale Zimmertemperatur angenommen haben. Dadurch verhütet man eine nachträgliche Formveränderung der Matrize, was bei Benutzung vorgewärmter Modelle häufig eintritt.

Eine hydraulische Presse, wie solche in galvanoplastischen Anstalten gebräuchlich sind, veranschaulicht Fig. 2.

Die Konstruktion dieser hydraulischen Pressen zeigt keine besonderen Abweichungen von gewöhnlichen Maschinen dieser Art. Die Presse ist niedrig gebaut, der Hub nur gering, weil ja auch die einzuprägenden Zeichnungen u. ä. nur ganz geringe Erhöhungen aufweisen. Das Kopfstück ist massiv gebaut und wird von vier

Säulen entsprechender Stärke gehalten. Der Wasserkasten und das Pumpwerk ist seitlich angeordnet und an der Presse direkt montiert. Zur Verhütung von gefahrbringenden allzu hohen Drucken ist ein Sicherheitsventil, bestehend aus Hebel und Gewicht, welch letzteres sich nach dem maximal zulässigen Gesamtdruck richtet, angebracht. Der Pumpenkörper aus Rotguß enthält den Druckkolben, Saug- und Druckventil. Der Preßtisch ist zumeist in der Weise ausgebildet, daß eine ausziehbare Platte in Nuten des Preßtisches auf Röllchen läuft und gestattet, diese Platte, welche die Matrizen trägt, vor und nach der Pressung leicht bedienen zu können. Als Druckflüssigkeit dient Wasser oder Glyzerin. Nach erfolgter Pressung wird durch ein Ablaßventil die Druckflüssigkeit in den Wasserkasten zurücklaufen gelassen, wobei sich der Tisch senkt.

Die wichtigsten Arten der in der Galvanoplastik gebräuchlichen hydraulischen Pressen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tischgröße in cm		Maximaldruck in Atmosphären	Druckeffekt in kg	Gewicht ca. kg	Preise ca. Mk.
Breite	Tiefe				
60	42	120	88 200	1700	1100
57	46	300	377 000	2600	1650
80	70	120	150 700	3000	2400
80	70	300	377 000	4600	2550

Die in diesen Pressen abzuformenden Modelle, Holzschnitte, Schriftsätze usw. können maximal die Dimension der angegebenen Tischgrößen erreichen. Zur Bedienung einer solchen Presse genügt durchwegs ein Mann, die Pressen werden zumeist für Handbetrieb gebaut, können aber auch für Kraftbetrieb eingerichtet werden.

1. Metallformen.

Naturgemäß ist die Metallmatrize die vorteilhafteste und speziell für Massenabformung die rationellste, wenn es sich um flache und größer dimensionierte Objekte handelt. Als Leiter erster Klasse, der nicht erst, wie wir dies bei den Wachs- und Guttaperchamatrizen sehen werden, oberflächlich elektrisch leitend gemacht werden muß, kommt der Metallmatrize die erste Stelle in allen jenen Fällen zu, wo höhere Temperaturen während der Elektrolyse zur Anwendung kommen, bei denen Matrizen aus Wachs, Guttapercha erweichen würden, wodurch aber auch gleichzeitig die

Feinheit des Abdruckes leiden müßte. Als Material für solche Metallmatrizen können solche Metalle in Betracht kommen, welche entweder leicht schmelzbar sind und infolge der niederen Verflüssigungstemperatur dem Original beim Übergießen nicht schaden können, oder solche, welche sehr weich sind, so daß man die Modelle ohne Gefährdung der Feinheiten unter der Presse in das schmiegsame Material, zumeist Blei, einpressen kann. In dritter Linie kommt endlich galvanoplastisch niedergeschlagenes Kupfer, Nickel oder Stahl in Betracht, wenn ein Negativ geschaffen werden soll, was, wie z. B. im Banknotendruck, als Depotplatte dienen soll, von welcher mehrere gleichartige Abzüge in Kupfer, Nickel oder Stahl angefertigt werden sollen.

Von den zum Abformen durch Übergießen geeigneten leichtschmelzbaren Metalllegierungen seien folgende angeführt:

Leicht schmelzbare Metall-legierungen.

1. Das Woodsche Metall. Dieses schmilzt bei 76° C und besteht aus:

2 Teilen Cd,
8 „ Bi,
4 „ Pb,
2 „ Sn.

2. Das Rosesche Metall; schmilzt bei 94° C und besteht aus:

2 Teilen Bi,
1 Teil Pb,
1 „ Sn.

Letztere Komposition wurde mehrfach abgeändert, teils um den Schmelzpunkt herabzudrücken, teils um das Material zu verbilligen. So kam man zu der Mischung:

5 Teile Pb,
3 „ Sn,
8 „ Bi,

welche bei 80° C schmilzt, und zu der Mischung:

2 Teile Pb,
3 „ Sn,
5 „ Bi,

welche genau bei 100° C schmilzt.

Als Material, welches sich infolge der damit erzielten scharfen Abdrücke und der feinkörnigen Struktur ganz besonders für galvanoplastische Gießmatrizen eignet, wird von Böttcher folgende Komposition empfohlen:

8 Teile Pb,
8 „ Bi,
3 „ Sn.

Diese Legierung schmilzt bei 108° C.

Die Herstellung der Metallkompositionen

Das Mischen solcher Metalle geschieht in folgender Weise. Es werden die Metalle in der angeführten Reihenfolge in einem eisernen Tiegel oder Gießlöffel geschmolzen und mittelst eines Eisenstabes durchgerührt. Ein übermäßig langes Erhitzen oder zu hohe Temperatur ist schädlich, weil das Metall leicht grobkristallinisch wird, was speziell bei dem Roseschen und Woodschen Metall zu beachten ist. Die geschmolzene Metallmasse läßt man dann tropfenweise auf eine reine Eisen- oder Steinplatte ausfließen, reinigt das Schmelzgefäß und schmilzt die Masse abermals. So wird 3—4mal verfahren und die Legierung ist hierauf einheitlich und genügend gut gemischt. Endlich läßt man das geschmolzene Metall, welches nicht viel über 120—130° C warm sein soll, durch ein Papierfilter fließen, dessen Spitze mit einer Nadel durchstochen ist und erreicht man dadurch, daß die Oxydschichten, die sich beim Schmelzen gebildet haben, zurückgehalten werden.

Verwendung der Metallkompositionen

Sollen nunmehr Matrizen aus solchen Kompositionen angefertigt werden, z. B. der Abdruck einer Medaille, so wird das Metall geschmolzen und in eine Gußform aus Stein oder Gips (auch Pappe eignet sich hierzu) gegossen und die kalte Medaille aus geringer Höhe, etwa 5—10 cm hoch, auf die warme Mischung fallen gelassen. Nachdem das Metall erstarrt ist, was in wenigen Sekunden der Fall ist, wird die Medaille durch leichtes Klopfen abgetrennt. Vorschrift ist dabei, nach dem Ausgießen des Metalls, solange es noch heiß ist, die Oberfläche durch ein Kartenblatt zu reinigen. Anstatt die Medaille oder sonst ein flaches Objekt auf die weiche Metallmasse fallen zu lassen, kann man auch das Abformen durch Eindrücken von Hand oder unter der Presse ausführen.

Verfahren Brandelys zum Abformen mit Metallkompositionen

Brandely empfiehlt, das Abformen in solchen Kompositionen stets unter der Presse auszuführen und schlägt folgenden Weg vor. Das flüssige Metall wird in eine angewärmte Metallschale gegossen, der Tisch der Presse ist, wo dies tunlich ist, ebenfalls anzuwärmen, um ein vorzeitiges Erstarren des Metalls zu verhindern. Das Modell, z. B. ein Gipsstück, legt er auf das Metall, sobald dieses zu erstarren beginnt. Nun wird ein Blatt Papier oder eine Metallplatte darüber gelegt und bevor das Metall erstarrt, durch einen energischen aber nicht zu starken Druck die Presse einwirken gelassen.

Für Objekte annähernd gleicher Größe kann man so verfahren, daß man einen teilbaren Metallkasten unter die Presse bringt. Das Gipsstück wird eingebettet und das Metall darüber gegossen. Der Kasten besitzt am oberen Ende eine zylindrische Öffnung, in welche ein Kolben genau eingepaßt ist. Die Presse drückt auf den Kolben, das Metall wird auf diese Art in jede Unebenheit eingepreßt und nach Erkalten der Metallmasse wird der Kasten zerlegt, das Gipsmodell zerstört und der Abguß, der selbstredend auch geteilt sein kann, ist auf diese Weise gewonnen.

Es lassen sich, unter Anwendung geeigneter Vorsichtsmaßregeln, auch profilierte Modelle, sogar Büsten in Metall durch Umgießen herstellen und verfährt Winkelmann hierbei wie folgt:

Verfahren von Winkelmann zum Abformen von Büsten mit Metallkompositionen.

Das Gipsmodell der betreffenden Büste wird mit ca. 2 cm dicken Platten von Ton umkittet und über das Ganze ein Gipsmantel gebildet. Sobald der Mantel hart geworden, löst er den Ton heraus, was durch warmes Wasser leicht ermöglicht wird. Wenn man jetzt den Gipsmantel um das Modell legt, bleibt ein 2 cm breiter Zwischenraum, der mit dem leichtflüssigen Metall ausgegossen wird. Nach Zerstören des Modells resultiert die Matrize in der Stärke der aufgelegten Tonschicht.

Um ein Ansetzen des Niederschlagmetalls auf der Rückseite der Matrize zu vermeiden, wird diese mit einem isolierenden Anstrich von Zelluloid in Aceton versehen oder mit Wachs, Asphaltlack oder Guttapercha abgedeckt.

Druckplatten in Blei abformen.

Flache Druckplatten aus Metall werden in der hydraulischen Presse in Blei abgeformt. Zu diesem Zwecke werden Bleiplatten von ca. 6—10 mm Dicke plan gehobelt und auf den Tisch der hydraulischen Presse gelegt, die zu prägende Platte darauf gelegt und unter entsprechendem Drucke unter Berücksichtigung der Angaben des Manometers eingepreßt. Ein Abformen dieser Art unter der Spindelpresse ist nicht durchführbar, weil das Blei durch den plötzlichen Schlag leicht zu einem dünnen Blatt gepreßt werden kann und die Mutterplatte Gefahr liefe, zerstört zu werden.

Galvanoplastisch hergestellte Metallformen.

Die Herstellung von Metallmatrizen auf galvanoplastischem Wege schließt sich eng an die eigentliche Herstellung von Kupferdruckplatten an. Die Originalplatte, die entweder graviert oder geätzt ist, wird mit einer Zwischenschicht versehen, um ein Verwachsen der beiden Metallschichten zu verhindern. Als solche Zwischenlagen verwendet man eine der in der Monographie: „Die Herstellung von Metallgegenständen auf elektrolytischem Wege und die Elektrogravüre“ angeführten Verfahren. Gewöhnlich kommt

eine Jodsilberschicht in Anwendung oder ein Überzug von Wachs oder Kakaobutter. Letztere Methode ist die in den Banknotendruckereien gebräuchlichste und wird folgendermaßen ausgeführt: Man stellt sich eine konzentrierte Lösung von Kakaobutter in absolutem Alkohol her, indem man die beiden Substanzen auf dem Wasserbade unter Anwendung eines Rückflußkühlers erhitzt. Diese Lösung wird mit absolutem Alkohol im Verhältnis von 1:10 verdünnt und über die gereinigte Originalplatte gegossen. Der Alkohol verdunstet und läßt eine hauchdünne Fettschicht auf der Platte zurück. Die so behandelte Platte wird jetzt mit geschlämmtem Graphit bestreut und mit einem Wattebäuschchen glänzend gerieben. Die Platte wird hierauf auf eine mit Wachs überzogene Bleiplatte gelegt, mit mehreren Kupfer- oder Messingstiften darauf befestigt und an den vier Seiten mit ca. 3 cm hohen Glas- oder Zelluloidstreifen eingefaßt, die Einfassungsstreifen mit Wachs ebenfalls befestigt, so daß die Platte ringsum einen Stromlinienschirm (siehe die obenangeführte Monographie des Verfassers pag. 35) erhält. Nun erfolgt der galvanische Niederschlag bis zu einer Stärke, welche ausreicht, um eine selbständige Metallmatrize abzugeben. Sollen von profilierten Originalen, wie z. B. Reliefs, Metallmatrizen angefertigt werden, so wird das Verfahren sinngemäß abgeändert. Bei Anwendung heißer Lösungen, wie solche in der Nickelgalvanoplastik oder Stahlgalvanoplastik vorkommen, muß anstatt Wachs eine die Temperaturen des Elektrolyten aushaltende Isoliermasse Anwendung finden. Als solche können Zelluloid oder Holz, auch Gips u. ä. in Betracht kommen. Für Nickelgalvanoplastik sind Nickelmatrizen zu empfehlen, weil das Nickel bekanntlich die Eigenheit besitzt, auf einer Nickelunterlage besonders dann, wenn sie mit einer Sulfidschicht bedeckt ist, nicht festzuhaften. Verfasser hat diese Methode mehrfach durchprobiert und ist zu sehr schönen Resultaten gekommen.

Behandlu[ng] der Meta[ll]matrize[n] vor dem el[ek]trolytisch[en] Prozeß.

2. Abformen mit Wachs oder ähnlichen Substanzen.

Abforme[n] mit Wac[hs] oder äh[n]lichen Su[b]stanzen.

Sehr nahe lag die Verwendung von plastischen fettigen, in den kalten elektrolytischen Bädern unangreifbaren Substanzen, wie Wachs, Stearin, Paraffin oder Mischungen ähnlicher Substanzen miteinander. Reines Wachs und Stearin für sich allein kann man nur für ganz wenig erhabene Originale verwenden und kommen für größere Betriebe nicht in Betracht. Es sei nur erwähnt, daß auch bei Stearin- oder Wachsformen, so wie dies bei Wachskompositionen gebräuchlich ist, die Modellstücke oder Originale mit

Seife oder Fett einzureiben sind, um ein Anhaften des Modells an der Formmasse zu vermeiden.

Abformen mit Stearin.

Stearin kommt hier und da in galvanoplastischen Anstalten in Verwendung und wird damit in der Weise verfahren, daß das geschmolzene Stearin über das in einem Rahmen aus Holz, Kitt o. ä. eingebettete Modell gegossen wird. Die Temperatur des Stearins soll tunlichst niedrig gehalten sein, am besten dem Erstarrungspunkte nahe; bei zu hoher Temperatur wird das Stearin leicht kristallinisch, wodurch Schönheit der Form sowohl wie dessen Festigkeit leidet. Infolge der Durchsichtigkeit des Stearins ist man beim Abformen mit diesem Material in der Lage, etwa sich ansetzende Luftblasen zu bemerken und man entfernt diese mit einem Pinsel, solange das Stearin noch geschmolzen ist. Die Tendenz des sogenannten mageren Stearins des Handels, zu kristallisieren, kann man übrigens dadurch vermeiden, daß man Fettsubstanzen, wie Talg, Öl oder Terpentin zusetzt.

Die Stearinformen müssen vom Modell abgenommen werden, solange das Stearin noch warm ist; man kann darauf das Leitendmachen wesentlich rascher ausführen, weil der Graphit, wo solcher verwendet wird, auf dem warmen, klebrigen Stearin besser haftet oder weil beim chemischen Metallisieren die Metallfällung, um die es sich hierbei gewöhnlich handelt, bedeutend erleichtert und beschleunigt wird. Weiter ist für diese Vorschrift der Umstand maßgebend, daß sich das Stearin beim Erkalten zusammenzieht und dabei reißt. Brandely soll von der Zusammenziehung der Stearinformen Gebrauch gemacht und eine Goldschüssel in der Staatsbibliothek zu Paris auf fast die Hälfte reduziert haben, indem er von Stearinformen wiederholt galvanoplastische Abdrücke und davon wieder Abformungen ausführte, wobei jede weitere Stearinform etwas kleiner als das letzte Modell ausfiel, ohne daß der Abdruck an Feinheit eingebüßt hätte oder sich die relativen Verhältnisse geändert hätten.

Abformen von Gipsmodellen in Stearin.

Beim Abformen von Gipsoriginalen oder Gegenständen in Stearin werden diese entweder mit Stearin selbst oder mit einer Lösung getränkt, welche beim Verdunsten des Lösungsmittels eine die Poren ausfüllende Masse hinterläßt, wie z. B. die Lösung von Zelluloid in Aceton oder auch eine Leimlösung. Auf jeden Fall ist es angezeigt, um ein Zusammenwachsen des Modells mit dem Stearin zu verhüten, die Modelloberfläche mit Graphit einzupinseln. Man kann denselben Zweck auch dadurch erzielen, wenn man den Gips mit Wasser tränkt und dann erst das Stearin darüber gießt.

Wachskompositionen.

Für gewöhnlich werden zum Abformen dem gewöhnlichen Wachs andere Substanzen beigefügt, um die Masse geschmeidig und elastischer zu machen. Als solche Kompositionen seien folgende angeführt.

Masse Kress

Masse von G. L. von Kress:

120 Teile weißes Wachs,
50 „ Stearin,
30 „ Talg,
40 „ syrischer Asphalt,
5 „ geschlämmter Graphit.

Masse Kempe.

Masse von Karl Kempe:

700 Teile gelbes Bienenwachs,
100 „ Paraffin,
55 „ venetianischer Terpentin,
175 „ Graphit,

oder:

50 Teile Scheibenwachs,
30 „ gelbes Wachs,
15 „ Ceresin,
5 „ venetianischer Terpentin.

Masse Hackewitz.

Masse von Hackewitz:

20 Teile Wachs,
20 „ dicker Terpentin,
10 „ Kolophonium,
50 „ Graphit.

Infolge des hohen Graphitgehaltes ist diese Masse an und für sich schon sehr gut leitend und kann diese beim Abformen auf schwierig zu graphitierendere Formen, wie z. B. für Schriftsätze u. dergl., empfohlen werden.

Masse Urquhart.

Masso von Urquhart:

900 Teile gelbes Wachs,
135 „ venetianischer Terpentin,
22 „ Graphit.

Masse Furlong.

Masse von Furlong:

850 Teile reines Bienenwachs,
100 „ Rohterpentin,
50 „ geschlemmten Graphit.

Furlong empfiehlt, die gemischte Masse in einem Dampftroge 2—3 Stunden zu erhitzen, um jede Feuchtigkeit zu entfernen. Weiter schlägt er vor, je nach der Jahreszeit die Gewichtsmengen

von Wachs und Terpentin zu variieren. Besonders in den heißen Sommermonaten, wo die Masse leicht zu weich wird, ist der Zusatz von Terpentin zu verringern, um scharfe Formen zu erhalten, die beim darauffolgenden Graphitieren nicht an Feinheit verlieren. Um die Formen im Sommer noch widerstandsfähiger zu machen, empfiehlt er einen Zusatz von noch 50 Teilen Burgunderpech, welches dem Wachs eine größere Härte verleiht.

Masse Pfanhauser.

Nach Untersuchungen des Verfassers hat sich folgende Masse sehr gut bewährt, speziell auch beim Abformen unterschnittener Modelle. Die Masse ist äußerst elastisch und man kann mit einiger Vorsicht Objekte mit ziemlich weit vorspringenden Partien damit abformen. Die Masse besteht aus:

400 Teilen Bienenwachs (gelb),
300 „ Erdwachs,
100 „ Paraffin,
60 „ venetianischem Terpentin,
150 „ Graphit (geschlämmt).

In den Sommermonaten ändere man die Komposition in folgender Weise ab:

250 Teile Bienenwachs (gelb),
450 „ Erdwachs,
50 „ Paraffin,
35 „ venetianischer Terpentin,
180 „ Graphit (geschlämmt).

Je nach dem Profil der abzuformenden Modelle oder Originale gießt man sich jetzt Platten von 1—5 cm Dicke, wozu man sich der sogenannten Wachsschmelzkessel (s. Fig. 3) bedient.

Wachsschmelzkessel.

Der Einsatz, in welchem das Wachs geschmolzen wird, besteht zumeist aus getriebenem Kupfer. Der Schmelzkessel hat doppelte Wandung und wird mittels Dampf geheizt. Eine direkte Anwärmung des Wachses mittels Gas- oder Herdfeuerung ist zu vermeiden, weil das Wachs leicht anbrennt. Ist das Wachs geschmolzen, so werden die anderen Substanzen in der angegebenen Reihenfolge eingetragen und mit einem Holzstabe umgerührt. Es sei bemerkt, daß selbstredend bereits einmal gebrauchtes Wachs immer wieder eingeschmolzen werden und wieder verwendet werden kann.

Das Ausgießen der Tafeln geschieht auf planen Eisenplatten, an deren Ränder Stege aus Metall oder Holz angelegt wurden. Man gießt sich auf diese Weise Tafeln von gewünschter Stärke.

Für die Clichéerzeugung wird das Wachs ca. 1 cm dick ausgegossen. Als Gießkästen dienen eiserne Rahmen, welche auf dem unten zur Abbildung gebrachten Wachsschmelztisch (s. Fig. 4) aufgelegt werden. Der Tisch ist mit Dampf geheizt und wärmt die Gießkästen vor. Bevor das Wachs erkaltet, werden mit einem scharfen, langschneidigen Instrumente solche Partien des Wachses abgeschabt, unter denen Luftblasen sichtbar sind, die noch warme Masse wird oberflächlich noch mit Graphit eingestaubt und gebürstet.

Wachsschmelztisch.

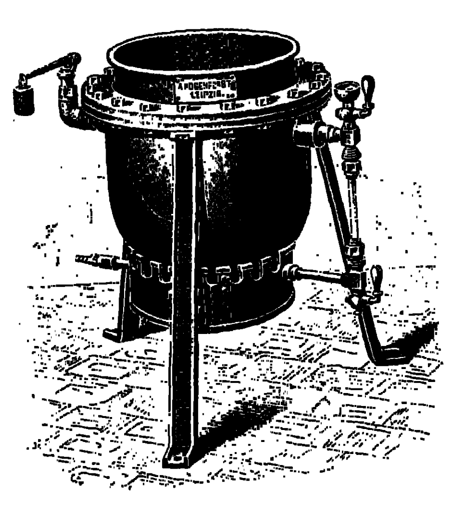


Fig. 3.

Nach amerikanischem Muster werden die gegossenen Wachsplatten auf eigens hierzu konstruierten Maschinen plan gehobelt.

Die graphitierte Wachsfläche ist damit zum Prägen fertig. Nun wird das Original für die Prägung vorbereitet. Dieses wird mit

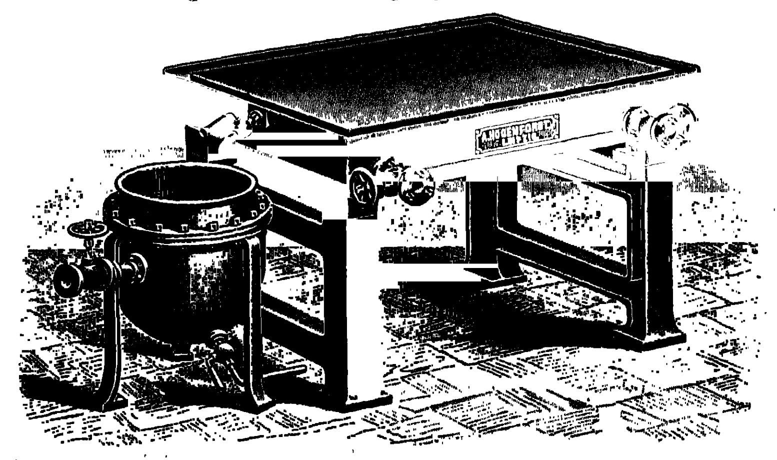


Fig. 4.

einem Rahmen umgeben, der das Original beim Prägen vor allzu starkem Drucke schützen muß. Zum Prägen ornamentaler Modelle, wie Reliefs, Bücherecken usw. wird die Wachsplatte auf den Tisch der Presse gelegt, das Modell ganz wenig mit Seifenwasser einge-

rieben oder mit einem geölten Tuche behandelt, auf die Wachsplatte gelegt und die Presse wirken gelassen. Größere Flächen werden ebenfalls mit der hydraulischen Presse behandelt und zwar kommen Drucke von 40—60 Atmosphären zur Anwendung, um alle Details scharf zu erhalten. Das Wachs muß noch lauwarm zur Prägung gelangen und ist solange unter der Presse zu belassen, bis es auf normale Temperatur gekommen ist.

3. Abformen mit Guttapercha.

Zum Abformen von Gegenständen aus Metall verwendet man sehr häufig noch Guttapercha. Früher war dieses Material fast allein dafür in Verwendung; seit man jedoch versteht, das Wachs entsprechend zu präparieren, wurde die Guttapercha immer mehr in den Hintergrund gedrängt. Bloß für die Silber-Galvanoplastik ist es noch nicht ersetzt worden, weil sich die Guttapercha in den cyankalischen Silberlösungen als fast unangreifbar erwiesen hat und man die sonst für cyankalische Lösungen gebräuchlichen Kupfer- oder Metallmatrizen dadurch ersetzen kann.

Guttapercha besitzt die Fähigkeit, in heißem Wasser, auch in trockener Wärme zu erweichen, ohne klebrig zu werden und nach dem Erkalten wieder zu erstarren, jedoch einen gewissen Grad von Elastizität beizubehalten, so daß man, ohne eine Alteration der Genauigkeit des Abdrucks befürchten zu müssen, das Original davon herauszulösen imstande ist. Man kann in Guttapercha Objekte in einem Stück formen, zu denen man bei Anwendung jeder anderen Formmasse unbedingt mehrere zusammenzusetzende Formstücke nehmen müßte. Bedingung ist bloß, daß das Modell einen gewissen Druck verträgt, der beim Abformen unter der Presse zur Erzielung eines mathematisch genauen Abdrucks unvermeidlich ist.

Eigenschaften reiner Guttapercha.

Die Guttapercha wird weder von sauren noch cyankalischen kalten Lösungen angegriffen, verändert nicht seine Form, hat einen kleinen thermischen Ausdehnungskoeffizienten und kann wiederholt als Matrizenmaterial dienen.

Es ist sehr schwierig, im Handel eine Guttapercha von geeignet guter Qualität zu finden; manchmal ist sie zu alt, spröde (mager) oder mit Gummi gemengt, klebrig (läßt nicht aus) oder mit Faserstoffen verunreinigt, welche die Genauigkeit des Abformens erschweren. Erstere beiden Sorten sind überhaupt nicht zu verwenden, letztere Sorte kann man von den Faserstoffen befreien, wenn man sie in 70—80° C warmem Wasser erweicht und durchknetet, mit der feuchten Hand die Unreinheiten entfernt.

Man achte darauf, das Wasser niemals kochend zu verwenden, weil darin die Guttapercha klebrig wird. Beim Durchkneten verfährt man am besten so, daß man sukzessive mit zunehmendem Erweichen des ganzen Laibes die weichen Stücke abreißt und aus jedem einzelnen Stück die Faserstoffe entfernt. Ist dann der ganze Laib zerstückt, dann knetet man die einzelnen Teile zusammen, wobei man die Hand mit Glyzerin befeuchtet, weil das Glyzerin das lästige Ankleben der Guttapercha an der Hand verhindert. Das Durchkneten selbst ist Übungssache und muß solange fortgesetzt werden, bis alle Luftblasen aus der Masse entfernt wurden.

Manipulation beim Abformen.

Die Manipulation des Abformens geschieht in der Weise, daß man die weiche Guttapercha sowohl wie das Modell mit Glyzerin und Graphit einschmiert. Der flachgedrückte Laib wird in einen Eisenrahmen gelegt, die Tischplatte der Presse ebenfalls mit Glyzerin befeuchtet und nun die Prägung vollzogen. Man läßt Form und Modell wieder bis zum vollständigen Erkalten in der Presse.

Hat man eine Vorrichtung, etwa einen Kasten aus Gußeisen, auf dessen Boden (mit der abzuformenden Modellfläche nach oben) das Modell liegt und drückt die Guttapercha mittels eines eingepaßten Stempels unter der Presse ein, so erhält man naturgemäß eine der genauesten und vollkommensten Formen.

Die Guttapercha ist für galvanoplastische Zwecke zuerst von Gueyton im Jahre 1851 in Paris angewendet worden und damals wurde ihm diese Anwendungsart auch patentiert. Das Verdienst macht ihm allerdings Mezger in Braunschweig streitig, welcher galvanoplastische Formen aus Guttapercha schon im Jahre 1846 hergestellt haben will.

Guttaperchamasse von Lenoir.

Der Franzose Lenoir verwendet, um Objekte, welche weniger Druck aushalten, auch mit Guttapercha abformen zu können, eine Mischung von

10 Teilen Guttapercha,
4 „ Schweinefett,
3 „ Harz.

Diese Masse ist so weich, daß sie in erwärmtem Zustande von Hand in die Tiefen des Modells eingedrückt werden kann.

Abformen mit der Lenoirschen Masse.

Dr. F. Binder beschreibt das Lenoirsche Verfahren in seinem ausführlichen Handbuche der Galvanoplastik in folgender Weise: Zuerst wird die eine Seite oder, wenn sich mehr als zwei Formteile nötig erweisen, ein Stück des Gegenstandes mit Gips umgossen und der Rand des Gipsgusses mit kleinen Löchern versehen. Hierauf wird die Guttaperchamischung, welche bereits in einem Metall-

kasten in einem Wasserbade bis fast 100° C erwärmt worden ist, über die freigebliebene Seite des Modells gelegt und mit den Fingern in alle Vertiefungen des Modells und in die Löcher des Gipsgusses eingetrieben. Der Guttaperchaabdruck wird nun abgenommen, nachdem er erhärtet ist, und an seine Stelle ebenfalls ein Gipsabguß gebracht. Endlich bringt man an die Stelle des ersten Gipsabgusses auch Guttapercha und erhält auf diese Weise eine vollständige Matrize des Modells in zwei Stücken, welche sich um so leichter miteinander vereinigen lassen, als die infolge der im Gipsgusse angebrachten Löcher entstandenen Zapfen der einen Hälfte in die Löcher der anderen passen.

Auf diese Weise kann man ganz zarte Objekte, wie Insekten, Blätter u. dergl. abformen.

Guttapercha-surrogat von Ernst Murlot fils.

Ernst Murlot fils in Paris stellt ein Surrogat für Guttapercha aus Birkenrinde dar, welches sich ähnlich wie reine Guttapercha verhalten soll und empfiehlt es als Zusatz zu Guttapercha.

4. Abformen mit Leim.

Als Formmaterial kommt z. B. auch Gelatine oder Leim in Anwendung. Diese Materiale haben jedoch den Übelstand, daß sie sich in den Bädern teilweise lösen und die Lösungen verderben, dabei selbst unscharf werden. Man kann sich hierbei helfen, indem man die nicht mit Kupfer zu überziehenden Stellen mit einem gegen die Badeinflüsse widerstehenden Anstrich überzieht, wie Lacke, Fette u. ä. Die zu überziehende Stelle wird mit einer Tanninlösung unlöslich gemacht, indem diese auf die Form gegossen wird. Man kann sich auch die bekannte Tatsache zunutze machen, daß belichtete Chromgelatine unlöslich wird. Zu diesem Zwecke läßt man Kaliumbichromat auf die Gelatine einwirken und exponiert die Masse bei Sonnenlicht.

Nach einem Vorschlag von Brandely[1]) wird in einem auf dem Sandbade erwärmten Gefäß 400 g Regenwasser erhitzt und 50 g Kandiszucker darin gelöst. Nach vollständigem Lösen wird weißer Leim in kleinen Stücken zugesetzt und wenn sich dieser gelöst hat, werden noch 5 g pulverisierte Gerbsäure mit einem Glasstabe eingerührt.

Die Auflösung hat dann eine zarte Fleischfarbe angenommen, ist vollkommen flüssig und kann in die feinste Vertiefung des Modells eindringen, daher den Abdruck mit der größten Genauig-

[1]) S. auch Dr. F. Binder, Handbuch der Galvanoplastik. V. Aufl., p. 84.

keit aufnehmen. Die Masse ist nach einigen Stunden soweit erstarrt, daß man sie abnehmen kann.

Mit Vorteil wendet man den Leim bloß zum Vervielfältigen eines Modelles an, um darnach Formen aus anderem Material, wie Wachs, Gips usw. anzufertigen. Die bestgeeignetste Komposition ist:

4 Teile Leim,
1 Teil Sirup.

Um die Abformung mit Leim hat sich Brandely vor allem verdient gemacht, und besonders für schwieriger abzuformende Modelle ist der von Brandely vorgezeichnete Weg beim Abformen bedeutungsvoll. Um nach seiner Vorschrift z. B. einen Becher abzuformen, verfährt man folgendermaßen[1]:

Vorschlag Brandelys zum Abformen mit Leim.

Auf einer Glasplatte oder eingeölten Marmorplatte wird ein Gipsblock geformt und dieser mit einem Hohlraum versehen, der tunlichst die Form des abzunehmenden Modells hat. Auf das Modell wird nun mit Bleistift eine Halbierungslinie gezeichnet und das Modell soweit in den Gipsblock eingelassen, bis die Gipsblockoberfläche mit der gezeichneten Linie übereinstimmt. Die übrigbleibenden Hohlräume zwischen Gips und Modell werden mit rotem Modellierwachs möglichst genau ausgefüllt. Ferner fertigt man einen doppelten Formkasten von Gips, wie solche in der Metallgießerei gebräuchlich sind; dieser besteht aus zwei rechtwinkeligen Rahmen, von welchen der obere gegen den unteren dadurch in seiner Lage erhalten wird, daß an dem ersteren angebrachte Stifte in die Löcher des zweiten eingreifen. Die Gipsplatte wird ganz eben auf zwei Unterlagen gelegt, das Gefäß durch irgendeine unterhalb der Platte angebrachte Vorrichtung unterstützt und darauf der mit Löchern versehene Teil des Gießkastens so, daß die Löcher nach unten zu liegen kommen, darüber gedeckt. Außerhalb verstreicht man alle Fugen mit Formmasse, ölt Modell und das Innere des Kastens und gießt denselben bis an den Rand mit Leim voll, wobei man alle Vorsichtsmaßregeln zur Vertreibung von Luftblasen anwendet.

Sobald der Leim erstarrt ist, dreht man das Ganze um, so daß das oberste zu unterst zu liegen kommt und nimmt die Gipsplatte ab, ohne das Modell aus seiner Lage zu bringen. Es ist demnach die eine Hälfte des Modells abgeformt und muß nun die gleiche Operation mit der anderen Hälfte vorgenommen werden.

Zu diesem Zwecke legt man die zweite Hälfte des Gießkastens auf die erste, so daß die Stifte der ersten Hälfte in die

---

[1]) Dr. F. Binder, Handbuch der Galvanoplastik.

Löcher der zweiten greifen. Um zu verhindern, daß der Leim, den man in die zweite Hälfte des Formkastens gießt, nicht in dem der ersten Hälfte hängen bleibt oder sich mit ihm verbindet, bedeckt man diese mit einem Streifen feinen Papieres, welches in Öl getränkt ist. Man ölt hierauf auch die zweite Hälfte des Modells und des Kastens und gießt die Leimlösung hinein. Wenn das Ganze erkaltet ist, nimmt man die eine Hälfte des Formkastens von der anderen ab, welche, da sie verjüngt gearbeitet ist, sich leicht von der Leimform abhebt; nimmt dann die Hälfte der letzteren selbst ab, legt sie in den Kasten zurück und hebt nun das Modell heraus. Man hat jetzt zwei Formhälften, in die man Gips, Wachs oder Stearin gießt. Ist die Formmasse beider Hälften erstarrt, so nimmt man sie heraus und fügt sie zusammen, die Gipshälften, indem man sie durch flüssigen Gips verbindet, die Stearin- (oder ähnliche) Hälften nach vorhergegangener vorsichtiger Erwärmung der zu verbindenden Flächen.

Abformen mit Leim durch Zerschneiden der Hohlform.

Man kann aber auch Gegenstände dieser Art auf eine andere Weise formen. Man läßt einen etwas konischen Mantel von Kupfer oder Weißblech herstellen, stellt das zu formende Gefäß aufrecht auf eine Marmorplatte und befestigt der Richtung der Höhe nach mit arabischem Gummi einen dünnen Seidenfaden, dessen Enden oben und unten vorstehen. Nun setzt man den Mantel so darüber, daß das Stück genau in der Mitte steht, verkittet den Mantel und gießt nun den Leim ein. Sobald er erstarrt ist, nimmt man den inwendig geölten Mantel weg, vereinigt die beiden Fadenenden und schneidet damit die Leimform der Länge nach auseinander. Darauf nimmt man das Modell aus der elastischen Leimform heraus, bringt letztere in den Mantel zurück und gießt die Formmasse hinein.

Solche Arbeiten müssen in Bezug auf die Wärmeverhältnisse mit Überlegung ausgeführt werden, um zu verhüten, daß der Leim schmilzt.

Der Gips darf nicht mit zu viel Wasser angerührt werden, weil sonst das noch freie Wasser, welches beim Erstarrungsprozeß warm wird, den Leim lösen würde. Um zu verhüten, daß die Gipsmasse eine höhere Temperatur annimmt, muß der Gips mit dem ihm zugedachten Wasser sofort zusammengerührt werden. Die Leimform ist vor Verwendung erst abzukühlen.

Verfahren Rauscher.

Das von Rauscher[1]) vorgeschlagene Verfahren zur Herstellung von galvanoplastischen Formen beruht darauf, daß die Chromleim-

[1]) D. R. P. Nr. 91900 vom 1. Okt. 1896. Z. f. E. IV, 301 ff.

form mit einer sie stützenden Hinterlage versehen wird, wobei die Leimform mit einer Metallisierungsschicht bedeckt wird. Das neue Verfahren zeichnet sich vor den bisher bekannten dadurch aus, daß die Formen leichter hergestellt werden können, daß ferner zu komplizierten Modellen mit unterschnittenen Teilen ohne Schwierigkeiten gute, zuverlässige Formen angefertigt werden können.

Ausführung des Verfahrens.

Um dies zu erreichen, wird von dem zu vervielfältigenden Gegenstand ein Abguß oder Abdruck in Gips, Metall oder sonst einem Material hergestellt, wodurch man ein Negativ erhält. Diese Form 1, aus welcher beliebig viele Formen für galvanoplastische Vervielfältigungen gewonnen werden können, besitzt außen einen Rand von ungefähr 2 cm Höhe. Zu der Form 1 wird eine Prägeform 2 gemacht, welche als Deckel auf die Form 1 gelegt, soweit in diese hineinreicht, daß sie mit Ausnahme des Randes mit allen ihren Teilen etwa 3 mm von allen Teilen der Form 1 entfernt bleibt. Die Form 1 wird mit chromsäuregesättigten Rosmarin- oder anderem chromsäurelösenden Öle bepinselt. Sodann wird guter Leim mit Glyzerin im Wasserbade zu einem dünnflüssigen Brei gekocht und in die Hohlform 1 gegossen. Jetzt wird vermittelst der Prägeform 2 die nur in den ungefähren Umrissen die Form des zu vervielfältigenden Gegenstandes zeigt, der in der Form 1 befindliche, mit Chromsäure übergossene Leim fest zusammengepreßt. Durch dieses Zusammenpressen gewinnt nicht nur der Leimguß an Schärfe, sondern er wird auch, was die Hauptsache ist, vollständig von der Chromsäure durchdrungen. Ist der Leimguß erkaltet, so hebt man ihn mit dem fest an ihm haftenden Prägestempel 2 aus der Hohlform 1, bestreicht den Leimguß noch einmal mit dem chromsäurehältigen flüchtigen Öl und setzt ihn dem Lichte aus. Das chromsäurehältige flüchtige Öl dringt dadurch in die obere Schicht des Leimgusses ein und die Chromsäure bildet mit dem Leim, vom Lichte beeinflußt, eine lederartige Masse, die vollständig elastisch bleibt, nicht erhärtet und gegen Wärme und Nässe fast unempfindlich ist.

Alle Versuche, die Leimabgüsse mit Chromsäure zu bepinseln und dadurch zu fixieren, haben die Mißstände ergeben, daß die Abgüsse quellen, stumpf und verschwommen werden. Dieser so gewonnene Leimguß 3 ist für die eigentliche, für den Niederschlag brauchbare Form eine Modellform. Der Leimguß 3, der nun durch die Einwirkung des Lichtes dunkler geworden ist, wird mit einem weichen Pinsel eingefettet und in derselben Weise wie eine galvanoplastische Form behandelt, mit Graphit bestreut und vermittelst

eines weichen Pinsels graphitiert. Auf diese Graphitschicht wird Bronzepulver gestreut und in derselben Weise verrieben wie Graphit. Dann wird diese doppelte Schicht mit einer Guttaperchalösung, d. h. Guttapercha in Schwefelkohlenstoff, gelöst, bestrichen, hierauf mit einer Schellacklösung, der Damarlack zugesetzt ist, nochmals überzogen. Der Zusatz von Damarlack geschieht, damit die Haut leichter an der aufzugießenden Masse haftet und sich dadurch leichter vom Leimguß loslöst.

Wenn diese so gewonnene Haut trocken ist, was sehr bald geschieht, wird die also behandelte Leimform mit einer Wachsmasse begossen, welche folgende Bestandteile enthält:

weißes Wachs mit Stearin gemischt,
Asphalt,
etwas venetianischen Terpentin, Schmalz,
Schneeweiß,
Kienruß.

Diese Wachsmasse nimmt die auf der Leimform 3 durch die Behandlung mit Graphit, Bronzepulver, Guttapercha und Schellacklösung entstandene feste Haut vollständig von der Leimform 3 mit und ergibt einen haarscharf mit einer elektrisch leitenden Haut überzogenen Abguß der Leimform, welcher nun, um als Niederschlagform fertig zu sein, nur blank graphitiert zu werden braucht.

Es ist klar, daß dieser mit der in oben beschriebener Weise erzeugten metallischen Haut überzogene Wachsabguß bedeutend besser galvanisch leitend sein muß als nur mit Graphit überzogene Kautschuk- und andere Formen.

Weiter gestattet dieses Verfahren, bedeutend größere Gegenstände mit größeren Erhöhungen und Vertiefungen durch Kupferniederschlag herzustellen, als dies bei den bisher üblichen Verfahren, bei welchen der niederzuschlagende Gegenstand vermittelst Guttapercha aufgebracht wurde, möglich war.

Das bisher beschriebene Verfahren läßt sich in etwas anderer Form auch für ganze Figuren verwenden, indem man nämlich das zu vervielfältigende Modell, z. B. eine ganze Figur, nachdem sie in entsprechender Weise abgehälftet ist, in Gips, Metall oder anderem stabilen Material abformt und zwar so, daß die beiden Formenteile, die hierdurch entstanden sind, je eine Hälfte der zu vervielfältigenden Figur erhaben zeigen, also nicht wie bei dem vorhin beschriebenen Verfahren für die Reliefs vertieft.

Gerade bei diesen Modellen und überhaupt bei Leimformen, welche große Höhe und Tiefe haben, ist ein Abguß mit flüssiger

Wachsmasse ohne die Schutzhaut gar nicht möglich, weil die heiße Wachsmasse die Höhe der Leimform, wenn diese nicht in der angegebenen Weise geschützt ist, einfach wegschmilzt und in sich aufnimmt, wodurch der Abguß für Galvanoplastik vollständig unbrauchbar würde. Diese Schutzhaut schützt sämtliche zarte Stellen der Leimform vor der Berührung mit der heißen Wachsmasse. Es ist daher ein Zerstören bezw. Stumpfwerden der Form ausgeschlossen.

5. Abformen mit Gips.

Abformen mit Gips.

Beim Abformen mit Gips verwende man nur die beste Gipssorte und bereitet sich einen dünnen Brei, indem man Gips mit entsprechend viel Wasser anrührt. Hat man Gegenstände aus Metall oder aus Marmor abzuformen, so ölt man die Modellflächen etwas ein, um das Abheben zu erleichtern; hat man von Gips abzuformen, so wird das Modell mit Seife eingerieben und mit Graphit bepinselt. Man bürstet nun vorerst mit einem Pinsel eine dünne Schicht Gips auf das so vorbereitete Modell, damit jede Luftblase entfernt werde und gießt hierauf den Gipsbrei in gewünschter Dicke darauf. In einer halben Stunde ist der Gips fest geworden. Das Abformen flacher Modelle ist sehr einfach auszuführen. Man umrandet das Modell, dessen abzuformende Fläche nach oben liegt, mit Glaserkitt oder mit einem Blechstreifen und füllt die Zwischenräume mit Kitt aus. Der Gips wird in oben bereits beschriebener Weise aufgetragen und erstarren gelassen, worauf das Abheben erfolgen kann.

Der Gips selbst ist zur Aufnahme von Graphit zwecks Leitendmachung nicht geeignet, sondern muß erst mit Stearin oder einer Mischung von gleichen Teilen Stearin mit Paraffin getränkt werden. Dies nennt man das Auskochen des Gipses. Die Mischung wird in einem Blechgefäß geschmolzen und auf ca. 120 ° C gebracht, das Gipsstück hineingelegt und etwa eine Viertelstunde darinnen belassen, bis man sicher ist, daß sich alle Zwischenräume im Gips mit Stearin verlegt haben. Das Auskochen mit Stearin hat übrigens noch den Zweck, zu verhindern, daß beim späteren Einhängen der Gipsform in das Bad Lösung in die Poren des Gipsgusses eintritt, wodurch die Form zerreißen würde.

Abformen komplizierter Modelle mit Gips.

Beim Abformen von Büsten, Figuren usw., wo viele unterschnittene Stellen vorkommen und daher die Notwendigkeit eintritt, die Form zu teilen und den Niederschlag aus mehreren Stücken zusammenzusetzen, muß man mit großer Übung vorgehen, um diejenigen Schnittlinien zu finden, welche die Anzahl der Formstücke auf ein Minimum reduzieren. Die einzelnen Gipsformstücke werden

dann vereinigt und mit Gipsbrei zusammengehalten oder man zerbricht das Modell nach dem Abformen, wo dies angängig ist, um die Form ganz zu erhalten.

Im allgemeinen verfährt man bei der Abformung eines komplizierten Modells wie folgt: Nachdem man sich über die Schnittlinien klar geworden ist, nach denen man das Modell partienweise mit Gips überziehen will, geht man zunächst an das größte abzuformende Flächenstück, präpariert es entweder mit Öl oder Seife wie oben besprochen und trägt in bekannter Weise eine 2—3 cm dicke Gipschicht auf.

Ist das Gipsstück erhärtet, dann nimmt man es ab, kantet die Ränder sauber ab, seift es ringsum tüchtig ein, legt es dann wieder auf das Modell und trägt auf der benachbarten Stelle des Modells eine neue Gipsschicht auf u. s. f., bis das letzte Schlußstück an die Reihe kommt.

Die einzelnen Stücke werden nun zu einem Ganzen zusammengefügt und mit einem gemeinsamen Gipsmantel überzogen oder, wenn aus Gründen der Stromversorgung im galvanoplastischen Bade eine solche Manipulation nicht durchführbar ist, wird von jedem Gipsstück ein galvanoplastischer Niederschlag genommen und werden die einzelnen Stücke später durch Zusammenlöten montiert.

Nähere Verhaltungsvorschriften beim Abformen mit Gips siehe bei M. Weber, „Die Kunst des Bildformers und Gipsgießers“ im Verlage von Bernhard Friedrich Voigt in Weimar.

B. Das Leitendmachen.

Zurechtnachen der Form zum Exponieren im Bade.

Ist das Original in einer der angegebenen Massen abgeformt, so muß die Form, bevor sie mit einer leitenden Schicht überzogen wird, für die Stromzuleitung hergerichtet werden. Handelt es sich um flache Reliefs, so legt man um die Ränder der Zeichnung einen etwa $^1/_2$ mm starken Kupferdraht, der oben an starken Einhängebügeln befestigt ist. Die Wachsplatte wird zwecks Aufhängung mit 1—2 Löchern versehen, in welche Kupferbügel eingreifen. Man kann auch in die Wachsplatte beim Schmelzen die Aufhängestreifen mit einschließen und zur Verhütung des Schwimmens des spezifisch leichteren Wachses werden ein oder mehrere Schnüre eingeschmolzen, an denen zur Beschwerung Glas- oder Bleimassen angehängt werden. Die am Rande eingelegten feinen Kupferdrähte werden mit einem erwärmten Kupferstück in der Form eines Lötkolbens in das darunter weich werdende Wachs oder in die Guttapercha

eingedrückt und wird mit einem Messer der Kupferdraht freigelegt, falls sich geschmolzenes Wachs darübergelegt haben sollte. Bei Metallmatrizen aus Blei oder einer der früher angegebenen Kompositionen werden beim Gießen bereits ein oder mehrere Zuleitungsdrähte eingelegt. Bei Gipsformen wird ein dickerer Kupferdraht eingesetzt und eventuell auch ein feinerer Draht, wie bei Wachsformen, der nach dem Guß wieder freigelegt wird. Die Zuleitung bei Gipsformen, die gegenüber Wachs sehr widerstandsfähig sind, wird nach dem Leitendmachen oft noch dadurch verbessert, daß man einen dünnen Draht, z. B. bei Figuren aus Gips o. ä. Stücken in Spiralform derart um die Form legt, daß der Draht an mehreren Stellen die leitend gemachte Form berührt. Das Kupfer wächst dann von mehreren Stellen aus gleichzeitig und deckt den Gips rascher, wodurch die Möglichkeit des Eindringens von Lösung in die Poren und das damit verbundene Zerreißen der Form verringert wird.

Anbringung der Stromzuleitungsdrähte.

Ist die Form hohl, hat man z. B. eine tiefe Vase in einem Stück abgeformt, so ist es gut, die Stromzuleitung am Boden anzubringen, so daß das Kupfer von der tiefsten Stelle aus wächst, wodurch später Randknospen vermieden werden; gleichzeitig erreicht man dadurch auch, daß die Stärke des Kupferniederschlages überall annähernd gleich wird. Nun folgt das Leitendmachen selbst. Es bestehen hierfür eine Unzahl Verfahren, teils patentiert, teils geheim gehalten und will ich nur diejenigen herausgreifen, die in der Praxis gebraucht werden oder denen ein origineller Gedanke zugrunde liegt.

1. Leitendmachen durch Graphit.

Die gebräuchlichste Methode ist die des Graphitierens. Diese Methode wurde im Jahre 1873 von St. W. Wood (E. P. vom 30. Okt. 1873) vorgeschlagen. Als Material kommt nur reinster geschlemmter, sandfreier Graphit in Betracht, der reinen Kohlenstoff darstellt. Dr. Hermann Langbein wurde ein Verfahren patentiert zum Reinigen von Graphit durch stufenweise Behandlung von rohem Graphit mit Schwefelsäure und Alkalien.[1])

Verfahren Dr. Hermann Langbein zum Reinigen von Graphit.

Es wird feingemahlener roher Graphit mit Wasser zu einem Brei angerührt und konzentrierte rohe Schwefelsäure zugesetzt. Letztere zersetzt bei der eintretenden Reaktionswärme die Silikate, z. B. des Aluminiums, unter Bildung von schwefelsaurer Tonerde.

---

[1]) D.R.P. Nr. 109533 v. 10. 12. 98. Zus. z. P. 109533 Nr. 125304 v. 20. 6. 1900.

Bei Verwendung von konzentrierter Säure allein erfolgt die Zersetzung nur unvollständig, weil das entstehende Sulfat in der Säure unlöslich ist. Der Graphit wird darauf durch Dekantieren von der Flüssigkeit getrennt und mit Wasser ausgelaugt, bis die Flüssigkeit nicht mehr sauer reagiert. Das Filtrat enthält schwefelsaure Tonerde und wird auch diese weiter bearbeitet. Der zurückbleibende Graphit wird darauf mit konzentrierter Natronlauge am besten in Autoklaven unter Druck erhitzt. Die durch die Zersetzung mit Schwefelsäure in leicht lösliche Form gebrachte Kieselsäure, sowie die freie Kieselsäure und andere Verunreinigungen, die noch nicht gelöst sind, werden dabei gelöst. Es restiert reiner Graphit, der nach dem Ablassen der Wasserglaslösung nur noch mit Wasser ausgewaschen und getrocknet zu werden braucht, um verbrauchsfähig zu sein.

Das bekannte Verfahren von Schössel (Musspratt, Enzyklop. Handbuch der techn. Chemie. IV. Aufl., Bd. 4, Spalte 1569, 2. Absatz) beruht auf der abwechselnden Behandlung von Graphit mit Salzsäure und Alkali und ist mit vorstehendem Verfahren nicht zu verwechseln, weil Salzsäure den vorhandenen Ton nicht zersetzt. In der Kritik dieses Verfahrens ist daher mit Recht gesagt, daß die Einwirkung der Salzsäure zweckmäßiger an das Ende der Operation verlegt werde.

Die Behandlung von Graphit mit verdünnter Schwefelsäure allein, welche zur Reinigung von Beimengungen gelegentlich vorgeschlagen wurde, weil sie Graphit nicht angreift, ergibt natürlich keinen reinen Graphit, weil derselbe stets Silikate oder freie Kieselsäure enthält.

Patentanspruch.

Der Patentanspruch lautet: Verfahren zur Gewinnung von reinem Graphit durch stufenweise Behandlung von rohem Graphit mit Schwefelsäure und Alkalilauge, am bestem unter Druck.

Metallpulver zum Leitendmachen.

Neben Graphit wurde auch die Anwendung von fein verteiltem Blei als Material zum Leitendmachen vorgeschlagen. Praktischer wäre aber wohl, direkt fein verteiltes Kupfer hierzu zu verwenden, wie solches Verfasser elektrolytisch aus verdünnten Kupfervitriollösungen in vorzüglicher Qualität erhalten hat oder solches Kupfer in Verbindung mit Graphit. Als ganz brauchbares Material hat sich auch die feine Goldbronze erwiesen, besonders da deren Leitvermögen im Vergleich zum Graphit ganz bedeutend ist und daher ein „Zugehen" der leitend gemachten Stellen viel rascher vor sich geht als bei Anwendung von Graphit. Immerhin aber haftet der Graphit infolge seines schmierigen Charakters viel fester an den

Formen als die verschiedenen Metallpulver; bloß die warm behandelten Stearin- oder Wachsformen bilden eine Ausnahme, da auf diesen das Metallpulver besser haftet. Immer aber fallen die galvanoplastischen Niederschläge auf mit Metallpulvern leitend gemachten Formen rauher aus als auf graphitierten.

Vorgang beim Graphitieren von Hand.

Das Graphitieren ist mit besonderer Sorgfalt auszuführen. Der Graphit wird auf die Wachsformen, Guttapercha- oder die mit Wachs getränkten, noch lauwarmen Gipsformen aufgestreut und mittels eines feinen Haarpinsels in drehender, schneller Bewegung auf-

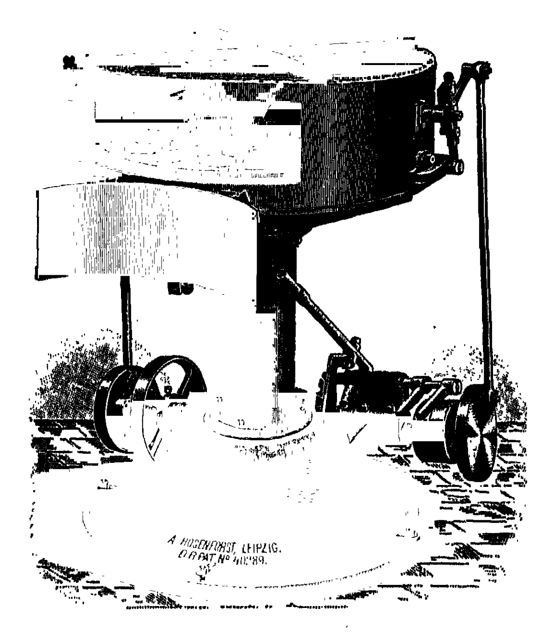


Fig. 5.

gepinselt. Bei richtigem Graphitieren muß die Fläche glänzend metallisch schwarz aussehen. Es leuchtet ein, daß der Kupferniederschlag löcherig ausfallen wird, wenn die Graphitierung unvollkommen war, wenn kleine Pünktchen oder Fleckchen der Matrizenoberfläche ungraphitiert geblieben sind. Es ist ein Irrtum, wenn man meint, mit einer allzu weichen Bürste bessere Resultate zu erzielen, um die Feinheit der Form nicht zu zerstören, es kann im Gegenteil eine ziemlich starke Borstenbürste sein. Nur Formen aus Wachs oder Gelatine werden mit feineren, weichen Bürsten oder Pinseln graphitiert. Formen aus Guttapercha oder Mischungen mit Guttapercha pflegt man vor dem Graphitieren etwas anzuhau-

chen, damit der Graphit besser hafte und bürstet den trockenen Graphit dann erst auf.

Sollen Gips oder Holz, die mit Stearin getränkt wurden, graphitiert werden, so pinselt man mit Vorteil einen Graphitbrei auf, den man durch Anrühren von Graphit mit Wasser erhält. Man läßt trocknen und bürstet mit einer reinen Bürste den überschüssigen Graphit weg.

Wird das Graphitieren von Hand besorgt, so führe man diese Arbeit niemals im Bäderraume aus, sondern in einem besonderen, vom Bäderraume abgeschlossenen Raume.

Graphitieren mit der Graphitiermaschine.

Am besten ist es, wo dies angeht, sich der unten abgebildeten Graphitiermaschine (Fig. 5) zu bedienen, namentlich, wenn es sich um größere ebene Flächen, wie in den galvanoplastischen Anstalten für Druckereien, handelt.

Die Graphitiermaschine arbeitet schneller, gleichmäßiger und auch billiger, als dies von Hand möglich ist.

Die mit den Zuleitungsdrähten und den sogenannten Fühlern versehenen Matrizen werden auf eine sich langsam drehende, horizontale Scheibe gelegt, über welcher sich die Bürste in vertikaler und gleichzeitig seitlich schwingender Bewegung mit ziemlicher Schnelligkeit auf und ab bewegt und sind die Matrizen je nach ihrer Größe in ca. 5 Minuten fertig graphitiert.

Diese Maschine arbeitet fast geräuschlos, verhütet das Verstäuben des Graphits, sammelt den nicht verbrauchten Graphit in der unterhalb der Trommel angebrachten Schublade und man erzielt daher neben größtmöglicher Reinlichkeit bei der Arbeit eine wesentliche Ersparnis an Arbeit und Material. Solche Maschinen werden von der Firma L. Hogenforst in Leipzig gebaut und kosten ca. Mk. 700 pro Stück. — Der Raumbedarf ist:

1300 mm Höhe,
1050 „ Breite,
900 „ Tiefe.

Die Maschine macht 300 Touren, hat eine Bürstenlänge von 780 mm und wiegt 350 kg.

Bondreaux[1]) schlägt vor, den zum Leitendmachen bestimmten Graphit vor dem Abformen auf das Wachs usw. zu streuen. Etwa aufzubringendes Bronzepulver soll dann durch ein vorher aufzustreichendes Klebemittel oder durch Anwärmen der Form festgehalten werden.

---

[1]) D.R.P. Nr. 84235 von 1893, Jahrb. f. Elektrochemie II, 195.

Dr. G. Langbein bringt in seinem Handbuch der galvanischen Metallniederschläge, IV. Aufl., 1898, p. 380 ein Verfahren, welches den Übergang zu den chemischen Methoden der Leitendmachung bildet. Darnach soll ein gleichmäßiger, schnell zuwachsender Kupferüberzug über die graphitierte Fläche dadurch erhalten werden, daß man dieselbe vorerst mit Spiritus übergießt, diesen ablaufen läßt und nun mit einer 20%igen Kupfervitriollösung übergießt (ohne Schwefelsäure). Nun werden fein pulverisierte (gesiebte!) Eisenfeilspäne mittels eines sehr feinmaschigen Siebes aufgesiebt und diese mit einem Pinsel aus feinen langen Haaren mit der Kupferlösung verrührt und mit dem Graphit in Kontakt gebracht. Dabei scheidet sich am Graphit metallisches Kupfer aus und nach dem Abspülen der so behandelten Fläche und mehrmaliger Wiederholung der Prozedur soll eine ziemlich zusammenhängende Kupferhaut erhalten werden, auf welcher das Kupfer, namentlich in den vertiefteren Partien der Formen rasch zugehen soll. Jedenfalls aber muß die Behandlung mit Eisenfeile sehr vorsichtig gemacht werden, um die Feinheiten der Matrize nicht zu alterieren und das Bestreuen mit Eisenfeile muß langsam ausgeführt werden, weil die dabei auftretende Erwärmung den Wachsformen gefährlich werden könnte.

Verfahren von Stouls zum Graphitieren. 1893.

Ein nicht genügend begründeter Vorschlag stammt von Stouls[1]), welcher anstatt Wasser Milch verwendet, um damit Graphit zu einem Brei anzurühren und auf die Matrizen aufzutragen.

Verfahren von Ash, Gill und Green. 1893.

Ash, Gill und Green[2]) empfehlen, nichtleitende Gegenstände zunächst in Lösungen von Schellack, Kopal- oder anderen Lacken zu tauchen, in denen fein verteiltes Kupferpulver usw. suspendiert ist. Die derart behandelten Gegenstände werden hierauf mit Wasser abgespült und eventuell nochmals abgebürstet, um den überflüssigen Lack zu entfernen. Hierauf folgt ein 5 Minuten langes Eintauchen in eine Silbernitratlösung, wobei sich auf der Oberfläche des Gegenstandes eine dünne Silberschicht bildet, die sich zur Aufnahme eines weiteren Metallbelages vorzüglich eignen soll.

Verfahren von Krack. 1900.

Ein Verfahren zur Herstellung leitender Überzüge auf Nichtleitern für galvanoplastische Zwecke[3]) wurde Krack patentiert. Er verwendet eine Mischung von

---

[1]) D.R.P. Nr. 74447 vom 26. Septbr. 1893; vergl. auch Jahrb. f. Elektrochemie I, 187.

[2]) E.P. Nr. 5372 von 1893, Jahrb. f. Elektrochemie I, 187.

[3]) D.R.P. Nr. 122 664 vom 26. April 1900. Z. f. E. VIII, 107.

$1^1/_2$ Teilen Butter,
1 Teil Terpentin,
0,5 „ Mineralöl,

und rührt Bronzepulver in die Masse ein. Diese an und für sich schon leitende Masse wird auf die zu präparierenden Gegenstände aufgestrichen (er führt Leder, Zelluloid, tierische und pflanzliche Gewebe an), getrocknet und werden diese extra noch, ähnlich wie bei der Graphitierung mit Bronzepulver glänzend gebürstet und vor dem Einhängen in das Bad in bekannter Weise mit Spiritus übergossen.

Patentanspruch.

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung leitender Überzüge auf Nichtleitern für galvanoplastische Zwecke, dadurch gekennzeichnet, daß der Nichtleiter, nachdem er mit einer mit Bronzepulver angerührten Emulsion aus Butter, Terpentin und Mineralöl bestrichen und getrocknet worden ist, mit trockenem Bronzepulver glänzend gebürstet und mit Spiritus übergossen wird.

2. Die chemischen Metallisierungsverfahren.

Die chemischen Metallisierungsverfahren bezwecken im Gegensatz zum Graphitierungsprozeß, direkt eine leitende Metallhaut auf den Nichtleitern niederzuschlagen und heute werden bereits alle erdenklichen Gegenstände galvanoplastisch mit Metall überzogen, welche vorher auf chemischem Wege leitend gemacht wurden.

Parkes' Verfahren zur Metallisierung von Nichtleitern.

Selbst Holz kann man auf diese Weise verkupfern und vernickeln. Parkes[1]) verfährt hierzu in folgender Weise:

Zur Erzielung eines leitenden Untergrundes werden die zu überziehenden Gegenstände zunächst in ein Bad getaucht, welches aus einer Lösung von 1,5 g Kautschuk und 4 g Wachs in 10 g Schwefelkohlenstoff besteht, welche mit einer Lösung von 5 g Phosphor in 60 g Schwefelkohlenstoff mit 5 g Terpentin und 4 g gepulvertem Asphalt vermischt ist. Dann kommen sie nach dem Trocknen in eine Lösung von 2 g Silbernitrat in 600 g Wasser, bis ihre Oberfläche eine dunkle Metallfarbe annimmt, sie werden nun mit Wasser gewaschen und schließlich in eine Lösung von 10 g Goldchlorid in 600 g Wasser gebracht, worin sie sich bräunlich färben; sie sind dann für jeden galvanoplastischen Überzug vorbereitet. Langbein empfiehlt, die Gegenstände zunächst in eine jodkaliumhaltige Lösung von Kollodium in Äther und dann bei Lichtabschluß in eine Silbernitratlösung einzutauchen, bis sie sich

[1]) Z. f. E. III, 174.

gelblich färben. Nun werden sie gewaschen, eine Zeitlang dem Lichte ausgesetzt, dann auf elektrolytischem Wege mit einer als Untergrund dienenden Kupferschicht versehen und schließlich ins Nickelbad gebracht. Chirurgische Gerätschaften kann man auch durch Eintauchen in eine ätherische Paraffin- oder Wachslösung und darauffolgende Bestäubung mit Graphit- oder Bronzepulver leitend machen.[1])

Am häufigsten wird die Metallisierung durch Silber, bezw. durch Jodsilber ausgeführt.

Verfahren von Heeren.

Heeren bildet eine Schwefelsilberschicht dadurch, daß er die Matrize mit einer Lösung von

100 g Silbernitrat,
200 „ Wasser,
250 „ Ammoniak,
300 „ Alkohol

befeuchtet und in einem geschlossenen Kasten Schwefelwasserstoffdämpfe auf die solcherart befeuchteten Objekte einwirken läßt. Die Objekte werden dann sauber abgespült und sind zum Einhängen fertig.

Vorschrift von Brandely zur Metallisierung durch Phosphorsilber.

Brandely gibt speziell für Gipsformen folgende Vorschriften: Zuvörderst taucht man die aus Gips gefertigten Formen in ein Bad von weißem oder gelbem Wachs, um den Gips weniger porös zu machen.

Man läßt die Formen in dem Wachsbade liegen, bis sie die Temperatur desselben angenommen haben, nimmt sie mit Pinzetten, die ganz trocken sein müssen, heraus, läßt das überflüssige Wachs abtröpfeln und dann die Form erkalten.

Nun bereitet man eine Lösung von

250 g möglichst weißem Phosphor in
1 kg Schwefelkohlenstoff.

Man braucht nur den Phosphor in die Flüssigkeit einzumengen und zu schütteln, dann löst sich derselbe sehr bald vollständig auf. Man löst dann 200 g Silbernitrat in 1 Liter Wasser auf. Diese beiden Flüssigkeiten, die Phosphor- und die Silberlösung, gießt man je in ein passendes Gefäß, etwa eine Porzellanschale. Nun taucht man die an einem Kupferdrahte oder besser an einem Silber-, Gold- oder Platindrahte befestigten, zu metallisierenden Stücke in die Phosphorlösung, läßt abtropfen und legt sie mit der verzierten Seite nach oben auf ein Stück Schwarz- oder Zinkblech. Sobald der

---

[1]) L'Electricien XII. 1896, 208.

Schwefelkohlenstoff verdampft ist und Phosphordämpfe sich zu entwickeln anfangen, muß man die Stücke in das salpetersaure Silber tauchen, jedoch nicht eher, bis die erhabenen Stellen sowohl als die vertieften völlig trocken geworden sind. Mit einem feinen Dachshaarpinsel verreibt man die silberhaltige Flüssigkeit auf der Form in alle vertieften Stellen, so daß kein einziger Punkt unbedeckt bleibt; denn sonst zeigen sich an den entsprechenden Stellen des Abdrucks kleine Löcher.

Ist die Form überall mit Silberlösung benetzt, so nimmt man sie heraus, läßt sie abtropfen und hängt sie an einer passenden, vor Staub geschützten Stelle an dem kupfernen Leitungsdrahte auf. Das Silber wird sehr bald reduziert; sobald reine Farbe erscheint, ist der richtige Zeitpunkt gekommen, das Stück in das Niederschlagsbassin zu bringen und der Einwirkung des Stromes zu unterwerfen.

Nach vollendeter Arbeit gießt man die phosphorhaltige Flüssigkeit vorsichtig in eine Flasche mit eingeriebenem Glasstöpsel. Zum Arbeiten mit dieser Lösung nehme man wegen der leichten Entzündbarkeit stets nur Tische, die mit Zinkblech belegt sind und hüte sich, daß ein Tropfen auf die Kleider falle.

Metallische Silberausscheidung auf Nichtleitern, wie Glas u.ä.

Eine direkte Versilberung der Formen erzielt man nach folgender Vorschrift. Man bereitet sich zwei Lösungen, und zwar:

I. { 1 Gewichtsteil Silbernitrat,
8 Gewichtsteile Wasser.

II. { 0,8 Gewichtsteile Seignettesalz,
385 „ siedendes Wasser.

Lösung I wird in Lösung II gegossen, ca. 10 Minuten gekocht, erkalten gelassen und filtriert. Dies ergibt die Lösung A. Man stellt sich nun eine Lösung B her, indem man

4 Gewichtsteile Silbernitrat in
32 „ Wasser

löst und mit Salmiakgeist tropfenweise versetzt, bis der braune Niederschlag von Silberhyperoxyd eben verschwindet; dann wird mit 360 Teilen Wasser verdünnt und man erhält so Lösung B.

Durch Zusammengießen gleicher Teile (gleicher Volumina) von A und B erhält man die Versilberungslösung. Die Lösung wird auf die zu versilbernden Stücke ausgebreitet, eventuell umrahmt man flache Stücke mit Glaserkitt und schichtet ca. 1 cm hoch von der Lösung darauf. Die Lösung soll so warm verwendet werden, als es das zu versilbernde Material nur verträgt. So kann man Glas oder Marmor mit einem glänzenden Silberspiegel überziehen,

der bei größerer Dicke schwarz wird. Die Silberausscheidung wird 3—4mal wiederholt und man kann so eine sehr gut leitende Schicht herstellen.

Verfahren von Burges zum Metallisieren von Holzgegenständen. 1893.

Speziell für Metallüberzüge auf Gegenständen aus Holz wird nach Burges[1]) in folgender Weise operiert. Der Gegenstand wird kurze Zeit in heißes Paraffin getaucht, welches rasch in die Poren eindringt. Durch Einlegen in Ligroin wird das Paraffin dicht an der Oberfläche des Holzes wieder aufgelöst und die Poren daselbst werden wieder zur Wasseraufnahme befähigt. Der Gegenstand wird dann mit Kupfersulfatlösung oberflächlich getränkt und scharf getrocknet. Das in den Fasern des Holzes sitzende Kupfersulfat wird nun durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff, letztere entweder in Gasform oder in wässeriger Lösung, in Schwefelkupfer übergeführt, wodurch man die Oberfläche vollständig mit Schwefelkupfer überzogen hat. Das Schwefelkupfer reduziert Burges hierauf zu metallischem Kupfer, indem er in einer Chlornatriumlösung durch naszierenden Wasserstoff die Schwefelkupferelektrode kathodisch einhängt und mit einer anliegenden Drahtspirale in Windungen von 1 cm Steighöhe umwickelt. Die Stromdichte wird tunlichst hoch genommen und dauert der Prozeß ca. 10 Minuten. Der Gegenstand ist dann sofort zur Metallfällung in den galvanoplastischen Bädern geeignet und haften die Niederschläge sehr fest an den Gegenständen. Begreiflicherweise kommt dieses Verfahren billiger als diejenigen, welche mit Gold- oder Silberhäutchen arbeiten.

3. Metallisieren durch Einbrennen mit Metallen.

Glas, Porzellan u. dergl. Stoffe, auf denen eine bestimmte Zeichnung in leitender Substanz erzeugt werden soll, um später gemäß dieser Zeichnung einen Niederschlag von Kupfer, Silber oder Gold in größerer Dicke zu erhalten, welcher sich auch bei intensiverem Gebrauch nicht von der Unterlage loslösen darf, werden im Muffelofen behandelt, d. h. es wird ein Metall eingebrannt.

Man bereitet sich vorerst eine im Muffelofen zu reduzierende Masse aus Platinchlorid und Lavendelöl (auch Kupferchlorür kann verwendet werden), indem man beide zu einem dicken Brei in der Konsistenz von Ölfarbe auf einer mattierten Glastafel anreibt. Die Glas- oder Porzellanteile werden vorher mit Spiritus gereinigt und der Brei mit einem Pinsel in der gewünschten Zeichnung aufge-

---

[1]) Elect. World 1898, Bd. 32, pag. 113. — Jahrb. d. Elektrochemie Bd. V, pag. 398.

tragen, trocknen gelassen und in einem Muffelofen in der Rotglut eingebrannt. Das Lavendelöl reduziert beim Verbrennen das Metallsalz und es bildet sich auf der Glasfläche eine dünne, aber ganz festsitzende Metallschicht, auf der man dann mit Leichtigkeit jeden beliebigen Metallniederschlag mittels Strom erzeugen kann. Es lassen sich auf diese Art sehr schöne Metallverzierungen auf Glasgefäßen usw. herstellen und findet man mitunter ganz feinlinige Zeichnungen auf diesem Wege in Kupfer, Nickel, Silber oder Gold plastisch aufgetragen.

Der Vollständigkeit halber sei auch des Verfahrens von Ash und Weldon (A. P. Nr. 2327 v. 1896) Erwähnung getan, womit nichtmetallische Substanzen elektrisch leitend gemacht werden können.

Verfahren von Cook und Parz. 1900.

Cook und Parz brennen in keramische Objekte eine Metall-Emaille ein, indem sie folgende Substanzen in der verlangten Musterzeichnung nacheinander auftragen.

1. Eine Paste, bestehend aus: Leim, Rapsöl, Schwefel, Mennige oder Arsenik und trocknen diese in der Wärme auf den betreffenden Gegenstand.

2. Eine Paste aus kalziniertem Borax, Flintglaspulver, Zinn oder Kupferoxyd.

3. Eine Mischung, bestehend aus Goldpurpur, einem Flußmittel, Quecksilber- und Silbernitrat und Mennige. Es wird dann das Ganze eingebrannt und das in der so entstandenen Emaille fein verteilte Gold bildet, wie erwähnt, den kathodischen Träger. Für Niederschläge von Eisen, Nickel und Zinn muß die Emaille Kupfer enthalten. Für Zink muß sie eisenhältig sein.

Ein Verfahren, welches darauf beruht, die auf leitend gemachten Glas- oder Steinflächen erzeugten Metallniederschläge haftbarer zu machen, dadurch, daß der Niederschlag in schwalbenschwanzförmig unterfrästen Nuten versteift und gehalten wird, stammt von Eppler.

Verfahren Eppler. 1899.

Eppler[1]) verfährt nach dem E. P. Nr. 25594 von 1899 wie folgt: Entsprechend dem Muster der gewünschten Verzierung werden in der Oberfläche des Gegenstandes Vertiefungen durch Schleifen oder Ätzen, am besten aber mit aufgelegter Patrone mittels Sandstrahl erzeugt, welches Verfahren vor den anderen Methoden den Vorzug hat, daß die Vertiefungen scharf begrenzte Ränder haben und an allen Stellen ganz gleichmäßig tief ausfallen. Die Ränder

---

[1]) Z. f. E. VII, 794. — Jahrb. d. Elektrochemie VIII, 575; vgl. auch A. P. Nr. 678383.

werden dann so unterschnitten, daß der Querschnitt der Vertiefung paralleltrapezförmig ausfällt. Zur größeren Sicherheit werden noch Metallstifte aus gleichem oder, wenn es sich um Verzierung der Oberfläche mit edlen Metallen handelt, aus minderwertigerem Material, als der galvanische Prozeß es liefern soll, in Löcher am Boden der Vertiefungen eingedrückt, die dann wie Klammern wirken und das Festhaften des niedergeschlagenen Metallstreifens erhöhen. Läßt man solche Stifte weit genug hervortreten (Fig. 6), so tragen sie nach dem Abschleifen des Niederschlages zur Verzierung des Gegenstandes wesentlich bei. Die Flächen der Vertiefungen werden am besten durch Einreiben mit einem weichen Metall, z. B. Zinn (Aluminium, das Eppler ebenfalls vorschlägt, ist aus mehreren Gründen unverwendbar) leitend gemacht. Verfasser hat das Verfahren Eppler durchprobiert und gefunden, daß mit der Methode durch direkte Silberfällung, S. 32 dieser Monographie, sich sehr gute Resultate erzielen lassen und dürfte in der Praxis diese Methode auch mit Erfolg verwendbar sein.

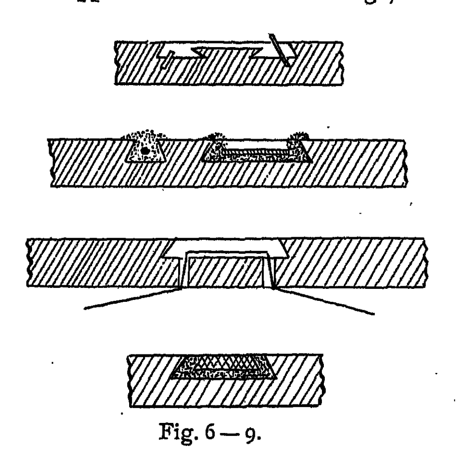


Fig. 6 — 9.

Ein arger Übelstand ist der, daß der Niederschlag in den Unterschneidungen weniger schnell wächst und sich nach dem Glattschleifen Hohlräume zeigen. Diesen Übelstand hat Eppler durch folgenden Kunstgriff zu beseitigen versucht. Er legt Drahtnetze oder Drahtstücke, die mit dem negativen Pol der Stromquelle verbunden sind, ein, um den Niederschlag, der mit ihnen verwächst, zu zwingen, die Höhlungen überall gleichmäßig auszufüllen. Siehe Fig. 7. Die Befestigung der Drähte kann so erfolgen, wie sie Fig. 8 zeigt. Der Gegenstand wird am Boden der eingeätzten oder geschnittenen Vertiefung durchbohrt und der Draht ganz hindurchgezogen. Man kann auch vor dem Einbringen in die galvanischen Bäder beliebige, gut profilierte Materialien (Emaille, Perlmutter u. ä.) in den Vertiefungen befestigen, sie von Metall umwachsen lassen und so recht hübsche Effekte erzielen. Siehe Fig. 9.

Anwendung des Verfahrens.

Eppler verwendet das Verfahren z. B. dazu, in Granit, Marmor usw. 1—3 mm dicke Metallschichten, zumeist Kupfer, einzulegen. Es zeigte sich jedoch bei größeren Dicken der Nieder-

schläge, daß speziell bei höheren Stromdichten die Ränder feinerer Linien stark knospig werden, welche die Ursache sind, daß beim Glattschleifen Stücke des Niederschlags herausgerissen werden. Daher ist die Anwendung von Blenden unumgänglich notwendig, wenn man nicht vorzieht, mit kleineren Stromdichten zu arbeiten. Ein solches Blendverfahren hat Wilh. Köke zum Patent angemeldet und soll damit die Knospenbildung gänzlich vermieden werden.

Betriebsverhältnisse.

Das Eppler-Verfahren wird von der Deutschen Steinindustrie, G. m. b. H., zu Berlin, deren Zentrale in Ludwigshafen ist, ausgeführt und arbeitet diese Firma mit einer Dynamomaschine von ca. 500 Ampère und verwendet nach vielen Versuchen nunmehr das Schnell-Kupfer-Galvanoplastikbad folgender Zusammensetzung[1]):

1 l H_2O,
250 g $CuSO_4$,
7,5 „ H_2SO_4.

Es wird mit einer Stromdichte von maximal 4 Amp. gearbeitet und dauert die Niederschlagsarbeit für Kupfer bei 1,5 mm Dicke ca. 20 Stunden.

Über die Gestehungskosten ist nichts näheres bekannt und scheint es, daß der Betrieb erst jetzt fabrikmäßig zu arbeiten beginnt.

III. Die Galvanoplastikbäder und deren Konstanten.

Die Angaben über die Zusammensetzung der Galvanoplastikbäder variieren sehr und fast jeder Autor bringt kleinere, aber kaum nennenswerte Abänderungen, so daß ich es unterlasse, alle diese Badrezepte anzuführen und nur die normalen Zusammensetzungen, mit denen gewöhnlich gearbeitet wird, herausgreife.

Das verbreitetste und älteste galvanoplastische Bad, welches mit äußerer Stromquelle arbeitet, ist das bekannte Kupfer-Galvanoplastikbad von der Zusammensetzung:

Das gewöhnliche Kupfer-Galvanoplastikbad.

[2]) 1 l Wasser,
200 g Kupfersulfat, krist.
30 „ Schwefelsäure.

---

[1]) Siehe Wilh. Pfanhauser, Elektroplattierung, Galvanoplastik u. Metallpolierung. IV. Aufl. 1900, pag. 540 ff.

[2]) Mitteilungen des k. k. Militär-Geographischen Institutes, Arthur Freiherr von Hübl 1886, pag. 61.

[1]) Badtemperatur: 15—20° C,
Badkonzentration: 17° R,
spez. Badwiderstand: 0,93 Ohm,
Temperaturkoëffizient: 0,0112,
Stromausbeute: 100%.

Die Stromverhältnisse, die in diesem Bade in der Technik vorkommen, sind folgende:

Strom-verhältnisse

ND_{100} in Amp.	Badspannung bei 15 cm Elektrodenentfernung in Volts	Änderung der Badspannung für je 5 cm Änderung der Elektrodenentfernung in Volts
0,5	0,70	0,23
0,75	1,05	0,34
1,00	1,40	0,46
1,25	1,75	0,57
1,50	2,10	0,69
1,75	2,45	0,80
2,00	2,80	0,92
2,25	3,15	1,03
2,50	3,50	1,15
2,75	3,85	1,26
3,00	4,20	1,38

Die Zusammensetzung des Bades bleibt sehr lange konstant, besonders wenn die Lösung in Ruhe arbeitet, also ohne mechanische Bewegung oder ohne Einblasen von Luft. Selbstredend ist die Verwendung reinen Anodenmateriales für die Konstanz der Zusammensetzung von ausschlaggebender Bedeutung, weil sonst der Gehalt an Kupfersulfat in dem Maße zurückgeht, als unedlere Metalle, wie Eisen oder Zink, anodisch gelöst werden.

Das Bad arbeitet bei höherer Temperatur insofern günstiger, als es höhere Stromdichten zuläßt und auch der Wattverbrauch aus bekannten Gründen sinkt. In solchen Fällen, wo die höhere Temperatur ohne schädlichen Einfluß auf das Material der Kathode ist, wird daher die Anwärmung des Elektrolyten mit Vorteil anzuwenden sein.

Über die Eigenschaften des Kathodenkupfers sowie betreffs der vielen Untersuchungen und Arbeiten über die kathodische Kupferfällung verweise ich auf die Monographie: „Die Herstellung

[1]) Siehe Wilh. Pfanhauser, Elekroplattierung, Galvanoplastik u. Metallpolierung. IV. Aufl. 1900, pag. 536.

von Metallgegenständen auf elektrolytischem Wege und die Elektrogravüre", Band VI, von Dr. W. Pfanhauser, 1902.

Langbein[1]) empfiehlt zweierlei Lösungen für Galvanoplastik und zwar eine für Betrieb mit Dynamomaschine und eine für Betrieb mit Batterie.

Für ersteren Betrieb gibt er an:
Kupfervitriollösung von 18° Bé: 100 l,
Schwefelsäure rein, von 66° Bé: 1—1,5 l.

Für den Batteriebetrieb:
Kupfervitriollösung von 18° Bé: 100 l,
Schwefelsäure rein, von 66° Bé: 1,5—2 l.

Verfasser hält derartige Angaben für unmodern, jedenfalls arbeiten Bäder nach genauen Gewichtsangaben verläßlicher. Es ergeben Bäder, die nach Gewichtsangaben zusammengesetzt sind, unbedingt gleichmäßigere Verhältnisse, vor allem aber normale spez. Badwiderstände. Den höheren Säurezusatz für den Betrieb mit Batterie empfiehlt Langbein wohl aus dem Grunde, weil dabei die anzuwendende Badspannung kleiner ausfällt, doch müßten hierfür präzise elektrische Größen angegeben werden, weil bei höherem Säuregehalt die Stromdichte wächst, wenn die gleiche Badspannung gegeben wird und leicht ein unbrauchbares Kathodenkupfer erhalten würde; zumindest sind hierbei andere Grenzen für die Stromdichten anzugeben.

Das Schnell-Kupfer-Galvanoplastikbad.

Das Schnell-Kupfer-Galvanoplastikbad.

Verfasser empfiehlt folgende Lösung für Schnellgalvanoplastik und hat diese als für den praktischen Gebrauch am geeignetsten befunden:

1 l Wasser,
250 g Kupfervitriol, krist.,
7,5 „ Schwefelsäure.

Badtemperatur: 15—25° C,
Konzentration: 19,5° Bé,
spez. Badwiderstand: 1,6 Ohm,
Temperaturkoëffizient: 0,0096,
Stromausbeute: 100 %,

[1]) Dr. Georg Langbein, Vollständiges Handbuch der galvanischen Metallniederschläge. IV. Aufl., pag. 366.

Strom-verhältnisse

ND_{100} in Amp.	Badspannung bei einer Elektrodenentfernung von 5 cm in Volts	15 cm	Änderung der Badspannung für je 5 cm Änderung der Elektrodenentfernung in Volts
3,0	2,4	7,2	2,4
3,5	2,8	8,4	2,8
4,0	3,2	9,6	3,2
4,5	3,6	10,8	3,6
5,0	4,0	12,0	4,0
5,5	4,4	13,2	4,4
6,0	4,8	14,4	4,8
6,5	5,2	15,6	5,2
7,0	5,6	16,8	5,6
7,5	6,0	18,0	6,0
8,0	6,4	19,2	6,4
8,5	6,8	20,4	6,8
9,0	7,2	21,6	7,2
9,5	7,6	22,8	7,6
10,0	8,0	24,0	8,0

Das Bad muß stark bewegt werden, wenn man mit Stromdichten über 3 Amp. arbeitet. Für dieses Bad hat sich im Laufe der Zeit die Bewegung mittels eines Rührers als bestgeeignet herausgestellt, während der ursprüngliche Vorschlag des Verfassers, Luft mit Hilfe eines Kompressors durch die Lösung zu pressen und das Bad auf diese Weise in Bewegung bezw. Wallung zu versetzen, den Übelstand mit sich brachte, daß der Luftsauerstoff in Verbindung mit Schwefelsäure einen Mehrverbrauch an Anodenkupfer verursacht, wobei selbstredend der Säuregehalt im Bade sinken muß. Ist aber die Lösung an Kupfersulfat zu konzentriert geworden, so tritt Kristallbildung an der Anode und Polarisation ein, so daß durch Verdünnen der Lösung wieder normale Verhältnisse geschaffen werden müssen.

Außerdem hat man bei höheren Stromdichten, wie dies auch bei allen galvanotechnischen Arbeiten mit höheren Stromdichten nötig ist, für geeignete Blendvorrichtungen zu sorgen, welche die Stromlinien zwingen, sich in einem homogenen Feld auf die Kathodenfläche zu verteilen. Hiervon später.

Langbein empfiehlt als Bedingung für die raschere Abscheidbarkeit des Kupfers aus saurer Lösung: hohe Konzentration der Cu-Ionen, schwach sauren Titer und höhere Temperatur bei kräftigem Durchrühren des Elektrolyten. Diese Verhältnisse sind aber bereits als bekannt anzusehen. Verfasser gibt die Maximal-Tempe-

ratur mit 25° C an, während Langbein 26—28° C, also fast dasselbe vorschlägt.

Für flache Prägungen[1]) schlägt Langbein vor:

100 l Wasser,
34 kg Kupfervitriol,
0,2 „ Schwefelsäure.

Der Elektrolyt würde bei gewöhnlicher Temperatur mit Kupfersulfat übersättigt sein, daher wurden 26—28° C vorgeschrieben. Jedenfalls aber würde das Bad im kalten Zustande zur Kristallbildung Anlaß geben und zu Störungen führen. Die Erwärmung des Bades geschieht durch eine Dampf-Bleischlange und gleichzeitig wird durch eine Kaltwasser-Hartbleischlange die Temperatur reguliert, um die infolge Joulescher Wärme sich erhöhende Badtemperatur normal zu erhalten, um die Wachsmatrizen vor Zerstörung zu schützen. Dasselbe erreicht man durch einen geringeren Badwiderstand (einfach durch Erhöhung des Säuregehaltes) bei entsprechend großem Badinhalt.

Für tiefere Prägungen gibt Langbein ein Bad an, welches sich kaum von der oben angeführten Vorschrift des Verfassers unterscheidet. Diese Lösung soll bestehen aus:

100 l Wasser,
26 kg Kupfervitriol,
0,8 „ Schwefelsäure.

Die Temperatur soll über 24° C gehalten werden, die Stromdichte nicht über 5 Amp. pro qdm.

Die Erwärmung der Bäder beim Stromdurchgang.

Das Schnell-Kupfer-Galvanoplastikbad ist bis jetzt das einzige Plastikbad, welches im kalten Zustande erhöhte Stromdichten zuläßt. Die Lösung wird natürlich bei diesen Stromverhältnissen und dem infolge des geringeren Säuregehaltes höheren spezifischen Badwiderstandes sehr warm werden.

In Kalorien ausgedrückt ist die Joulewärmemenge =

$$C = 0{,}236 \times J^2 \times W \times t \text{ Kalorien,}$$

wenn J die Badstromstärke in Amp., t die Zeitdauer der Elektrolyse in Sekunden und W der totale Badwiderstand in Ohm bedeutet.

Da aber 1 Kalorie als diejenige Wärmemenge definiert ist, welche 1 g Wasser um 1° C erwärmt, so ergibt sich die Erwär-

---

[1]) Siehe Danneel, Die Elektrochemie und die Metallurgie der für die Elektrochemie wichtigen Metalle auf der Industrie- und Gewerbeausstellung in Düsseldorf 1902.

mung eines Badquantums von B Liter durch Division der Anzahl Kalorien durch die Literzahl des Bades:

$$+t = \frac{\text{Kalorienzahl}}{\text{Literzahl} \times 1000}.$$

Z. B.: Ein Bad von 1000 l, in welchem eine Fläche von 60 qdcm bei einer Stromdichte von 10 Amp. und bei einer Elektrodenentfernung von 10 cm = 1 dm überkupfert wird, wird sich nach dieser Berechnung nach 2 Stunden langer Elektrolyse um 16,27° C erwärmen, wenn man von einer Wärmestrahlung der Badoberfläche usw. absieht.

Man ermittelt zunächst den totalen Badwiderstand; dieser ist

$$W_B = \frac{W_S \cdot l}{q},$$

wenn W_B = totaler Badwiderstand,
W_S = spez. Badwiderstand,
l = Elektrodenentfernung in dm,
q = leitender Badquerschnitt in qdm

bedeutet. Nach dieser Formel wäre für unser Beispiel der totale Badwiderstand:

$$W_B = \frac{1{,}6 \cdot 1}{60} = 0{,}0266 \text{ Ohm}.$$

Der Badstrom bei einer Stromdichte von 10 Amp. beträgt dann

$$J = 10 \cdot 60 = 600 \text{ Amp.}$$

und die entstandene Joulewärme daher

$$C = 0{,}236 \cdot 360\,000 \cdot 0{,}0266 \cdot 7200 \text{ Kalorien}$$

oder

$$= 16\,272\,417 \text{ Kal.}$$

Daher erwärmt sich das Bad von 1000 l Inhalt um

$$+t = \frac{16\,272\,417}{1000 \cdot 1000} = 16{,}27^0 \text{ C}.$$

Diese Erwärmung kann durch Kaltwasserkühlung parallisiert oder durch Vermehrung des Badquantums vermindert werden und muß eine ausgiebige automatische Mischvorrichtung eine Schichtung des Bades infolge Erwärmung verhindern. Diesem Zwecke ist später ein Kapitel gewidmet.

Wahl des Kupfer-Galvanoplastikbades.

Das Schnell-Galvanoplastikverfahren eignet sich besonders für flachere Formen, wie sie im Buchdruck usw. vorkommen, sowie für große und flache Formen in der Photographie und Vervielfältigungskunst. Für normale Klischeestärken genügt bei einer Kupferhautstärke von 0,15 mm eine Expositionszeit von 1—2 Stunden.

Im Interesse des besseren Zugehens von tieferen Formen empfiehlt sich bei den Schnell-Kupfer-Galvanoplastikbädern ein Alkoholzusatz von etwa 10 g pro 1 l Bad.

Stärkeverhältnisse der galvanoplastischen Kupferniederschläge.

Was die Stärke der in den Kupfer-Galvanoplastikbädern zu erzielenden Niederschläge anbelangt, so gibt nachstehende Tabelle ein Bild über diese Verhältnisse. Als Niederschlag pro 1 Ampèrestunde ist das Gewicht von 1,186 g angenommen, das spezifische Gewicht des Kupfers mit 8,9 g.

Bei Berechnung der Tabelle wurde ferner die Annahme gemacht, daß die Stromdichte, die sich aus der ausmeßbaren Kathodenoberfläche *O* und der abgelesenen Badstromstärke *J* nach der Formel

$$\mathrm{ND}_{100} = \frac{J}{O}$$

berechnet, auf allen Kathodenpartien als gleichmäßig gelten kann.

Stärkeverhältnisse der Niederschläge.

Angewandte Stromdichte pro 1 qdm in Amp.	Niederschlag in 10 Stunden in mm	1 mm starker Niederschlag braucht rund Stunden	Gewicht eines qdm Kupferniederschlages in 10 Stunden in Gramm
0,5	0,0664	151	5,92
0,75	0,0995	101	8,87
1,00	0,133	75	11,84
1,25	0,166	60	14,80
1,50	0,199	50	17,76
1,75	0,233	43	20,74
2,00	0,267	37 1/2	23,70
2,25	0,299	33 1/2	26,65
2,50	0,332	30	29,60
2,75	0,366	27 1/2	32,55
3,00	0,399	25	35,50
3,5	0,466	21 1/2	41,5
4,0	0,534	18 3/4	47,4
4,5	0,598	16 1/2	53,2
5,0	0,664	15	59,0
5,5	0,732	13 1/2	65,0
6,0	0,798	12 1/2	71,0
6,5	0,865	11 1/2	77,0
7,0	0,930	10 3/4	83,0
7,5	1,000	10	89,0
8,0	1,065	9 Std. 20 Min.	94,5
8,5	1,128	8 „ 50 „	100,5
9,0	1,200	8 „ 20 „	107,0
9,5	1,260	7 „ 55 „	112,5
10,0	1,330	7 „ 30 „	118,0

Die zulässige Stromdichte ist später bei den einzelnen Anwendungen der Kupfergalvanoplastik jedesmal angegeben.

Die Nickel-Galvanoplastikbäder.

Seit langem hat man getrachtet, das weiche Kupfer speziell in der Druckereitechnik durch das widerstandsfähigere harte Nickel zu ersetzen und Galvanos, Druckplatten usw. aus entsprechend dicken Nickelniederschlägen herzustellen. Die bis in die letzte Zeit für diesen Zweck versuchsweise vorgeschlagenen Elektrolyte haben sich aber als unbrauchbar erwiesen, weil sich in allen diesen die bekannte Eigenschaft des Nickels zeigte, bei der Erzeugung von Stärken über einige hundertstel Millimeter aufzurollen. Meine Ansicht darüber ist folgende: Man hat bisher durchwegs Nickelbäder mit Ammonsalzen als Leitsalze oder das komplexe Salz Nickelammonsulfat[1]) neben geringen Mengen von Borsäure verwendet. Die primäre Entladung des $\overset{+}{NH_4}$ scheint aber die Ursache des Abrollens des Nickels zu sein. Es treten dabei ganz unglaubliche Kräfte auf und ich konnte gelegentlich eines derartigen mißglückten Experimentes beobachten, wie ein Niederschlag, der in erwärmter Lösung in der Stärke von ca. 0,3 mm bereits erzeugt war, unter lautem Knall in zwei Stücke riß und von der Unterlage abrollte.

Das Abrollen und Zerreißen der Nickelniederschläge.

Das $\overset{+}{NH_4}$ scheidet sich offenbar mit dem Nickel ab und ähnlich wie das $\overset{+}{NH_4}$ in die Quecksilberkathode eindringt, diese aufbläht und wieder entweicht, ebenso scheint das $\overset{+}{NH_4}$ sich an der Nickelelektrode abzuscheiden, sich mit dem Nickel vorübergehend zu legieren und beim sofortigen Zerfall dieser Legierung wieder in Lösung zu gehen. Durch diesen Prozeß aber scheint die Struktur des elektrolytisch ausgeschiedenen Nickels derart verändert zu werden, daß Spannungen im molekularen Zusammenhange eintreten, deren Zugrichtung senkrecht zur Stromlinienrichtung verläuft.

Eigentümlich ist der Umstand, daß bei Verwendung von Natronsalzen als Leitsalze diese Tendenz des Aufrollens und Zerreißens nicht eintritt. So eignet sich die alte, aus dem Jahre 1880 stammende von Wilh. Pfanhauser sen. vorgeschlagene Zusammensetzung:

Nickelbad-Vorschriften.

1 l Wasser,
40 g Nickelsulfat,
35 g Natriumcitrat

vorzüglich dazu, Niederschläge in jeder beliebigen Stärke herzustellen. Der Niederschlag ist weich und duktil und auf der Rückseite ganz glatt, ohne kristallinische Struktur zu zeigen. Das Bad arbeitet bei:

---

[1]) Z. f. E. VII, 698 (Pfanhauser).

Badtemperatur: 15—20° C,
Konzentration: $5^1/_2$° Bé,
spez. Badwiderstand: 5,17 Ohm,
Temperaturkoëffizient: 0,0348,
Stromausbeute: 93 %.

Die anzuwendende Stromdichte ist ND_{100} = 3,2 Amp. Die Badspannung für 15 cm Elektrodenentfernung: 3 Volt. Die Änderung der Badspannung für je 5 cm Änderung der Elektrodenentfernung: 0,5 Volt.

Bei der Stromdichte von 3,2 Amp. erreicht der Niederschlag in 10 Stunden eine Stärke von 0,023 mm, braucht daher, um zu einer Dicke von 1 mm getrieben zu werden, ca. 430 Stunden. Wie bei jedem Nickelniederschlag ist auch hier jede Unterbrechung in der Elektrolyse zu vermeiden, weil sich nach jeder Unterbrechung eine neue Niederschlagsschicht bildet, die mit der darunter liegenden sich nicht vereinigt.

Ein zweites Bad, welches Verfasser für Erzeugung galvanoplastischer Nickelniederschläge bis zu jeder beliebigen Stärke als geeignet befunden hat und welches auf Grund der Annahme des Verfassers zusammengesetzt wurde, daß das Abrollen der Niederschläge bei der Verwendung von Natronsalzen als Leitsalze auch bei nicht erhöhter Temperatur vermieden werden kann, hat folgende Zusammensetzung:

1 l Wasser,
50 g Nickelsulfat,
15 „ Natriumsulfat,
5 „ Borsäure.

Das Bad arbeitet mit einer Stromdichte von 0,3 Amp. bei einer Badspannung von 2,5 Volt:

Badtemperatur: 15—20° C,
Konzentration: 5° Bé,
spez. Badwiderstand: 4,92 Ohm,
Temperaturkoëffizient: 0,028.
Stromausbeute: 90 %.

Der Niederschlag erreicht in 10 Stunden eine Stärke von 0,032 mm und kann die Stärke von 1 mm in 310 Stunden erreicht werden. Das Bad hat den einen Übelstand, daß sich bei höherer Stromdichte (z. B. an den Rändern, wo die Stromdichte infolge der gestreuten Stromlinien höher ist) ein grüner Schlamm von $Ni(OH)_2$ ausscheidet. Man hat dafür zu sorgen, daß die Lösung stets schwach schwefelsauer ist, wobei die Tendenz zu dieser Hydratbildung verringert wird.

Verschiedene Ansichten über die Ursache der Sprödigkeit des elektrolytisch ausgefällten Nickels.

Claßen hat bereits die Elektrolyse warmer Lösungen des Nickels empfohlen und Förster[1]) bringt als erster die technische Verwendbarkeit dieses Vorschlages.

Förster neigt zu der Ansicht, daß das Aufrollen der Nickelniederschläge auf einen Oxydgehalt des Nickels zurückzuführen ist, zumal die Erscheinung des Aufrollens in ammoniakalischer Nickellösung noch leichter eintritt als in saurer oder neutraler.

O. Winkler hat aber gezeigt, daß das von ihm zu Atomgewichtsbestimmungen aus ammoniakalischer Nickellösung hergestellte abgeblätterte Nickel keine Gewichtsabnahme erlitt, wenn es im Wasserstoffstrom geglüht wurde, also frei von Oxyden ist. Verfasser möchte an dieser Stelle die Frage aufrollen, ob nicht doch auch ein Wasserstoffgehalt des Nickelniederschlages zu denselben Erscheinungen führen kann. Beim Eisen ist doch der Wasserstoffgehalt nachgewiesen worden und verdankt das elektrolytisch ausgeschiedene Eisen seine Härte dem Wasserstoffgehalt. Nun ist aber gerade das aufrollende Nickel ebenfalls ungemein hart und spröde und könnte naszierender Wasserstoff, entweder solcher, der primär bei der Elektrolyse schwachsaurer Nickellösungen gebildet wird, die Ursache des Sprödewerdens und Aufrollens sein, sowie der Wasserstoff, der aus der Umsetzung des Ammoniums stammt, wenn dieses aus seiner Legierung mit dem kathodisch abgeschiedenen Nickel auf das Lösungswasser nach der Gleichung

$$2NH_4 + 2HOH = 2NH_4OH + H_2$$

reagiert.

Bedingungen zur Erzeugung weichen Nickels.

Förster sagt nun in seiner oben angeführten Abhandlung wörtlich: Die Entstehung des abblätternden, spröden Nickels läßt sich nun aber leicht vermeiden und es gelingt, ein zähes, glänzendes Nickel in beliebig starken Schichten durch Elektrolyse zu gewinnen, wenn man die Elektrolyte auf 50—90° C erwärmt. Hierbei kann man sich mit gleichem Erfolge der Lösungen von Nickelsulfat wie von Nickelchlorür bedienen. Förster bespricht weiter seine diesbezüglichen Versuche:

Die Versuche von Förster, Nickel in dicken Schichten abzuscheiden.

Am leichtesten ausführbar ist die elektrolytische Übertragung des Nickels in seiner Sulfatlösung. Man geht hierbei von der neutralen Lösung des käuflichen Nickelsulfates aus; enthält eine solche 145 g des Salzes in 1 l, was etwa 30 g Nickel entspricht, so ist sie für die Versuche geeignet; ebenso sind es natürlich auch konzentriertere Lösungen. Als Anoden dienten starke Nickelbleche,

[1]) Z. f. E. 160 ff.

wie sie in der Galvanotechnik zu dem gleichen Zwecke gebräuchlich sind; sie wurden zur Zurückhaltung des Anodenschlammes, dessen Mengen nicht mehr als 1,5—2 % des gelösten Metalles betrug, mit Pergamentpapier umgeben, welches sich bei allen angewandten Temperaturen in der neutralen Sulfatlösung sehr gut bewährt hat. Die Anoden wurden senkrecht in das Bad gehängt und die Kathoden zwischen ihnen angebracht; die letzteren bestanden aus dünnem Nickelblech, von welchem die Metallniederschläge sich sehr leicht abtrennen lassen. Das Umrühren des Elektrolyten geschah entweder durch einen Strom von Kohlensäure oder von Luft oder mit Hilfe des von Mylius und Fromm[1]) beschriebenen Rührwerkes.

Die Vorversuche wurden mit Elektroden von 80—100 qcm wirksamer Oberfläche angestellt und jedesmal so lange fortgesetzt, bis 25—40 g Nickel niedergeschlagen waren. Sie ergaben, daß bei Stromdichten von 0,5—2,5 Amp./qdm und bei Temperaturen von 50—90° C stets gut zusammenhängende, schön glänzend hellgraue bis zinnweise Nickelbleche erhalten wurden. Sie sind um so heller und glatter, je höher die Stromdichte ist: bei 3,5 Amp./qdm zeigten die bei 80° aus einer 100 g Nickel im Liter enthaltenden Lösung erzielten Niederschläge ein mattgraues stumpfes Aussehen; bei 2—2,5 Amp./qdm wurden aber bei sonst gleichen Bedingungen glänzend silberweise, fast völlig glatte Nickelbleche von etwa 0,5—1 mm Dicke gewonnen; eben solche entstehen bei 75—80° und Stromdichten von 1 Amp./qdm aus Lösungen mit 30 g Nickel im Liter. Öfters bemerkt man auf den Kathodenniederschlägen eine Anzahl stärker hervortretender Unebenheiten, welche durch lange an derselben Stelle haftende Wasserstoffbläschen und die durch sie bedingte ungleichmäßige Verteilung der Stromdichte an dieser Stelle hervorgerufen werden, und im weiteren Verlaufe der Elektrolyse zu knolligen Auswüchsen auf der Kathodenplatte und zur Entstehung ästelicher und traubiger Gebilde an den Rändern Veranlassung geben. Diese Erscheinungen lassen sich jedoch unschwer vermeiden, zumal wenn man dafür sorgt, dass Wasserstoffbläschen nicht lange an der Kathode haften bleiben.

So stellte Förster eine Platte von 0,5 kg aus einer Lösung dar, welche 100 g Nickel im Liter enthielt. Die Bedingungen waren:

Oberfläche der Kathode: 2 qdm,
Temperatur der Elektrolyten: 60° C,

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie 9, 160.

Stromdichte: 1,5—2 Amp./qdm,
Elektrodenentfernung: 4 cm,
Badspannung: 1 Volt.

Ähnliche Resultate ergab die Elektrolyse der Chloridlösungen. Hierbei wurde ein Zusatz von Salzsäure gemacht, um das Nickel in hellgrauem Zustande zu erhalten. Die Stromdichten und Temperaturverhältnisse waren analog der bei der Sulfatelektrolyse angewendeten.

In weiterer Verfolgung der Försterschen Beobachtung, biegsames, nicht aufrollendes Nickel an der Kathode aus warmen Elektrolyten zu erhalten, hat Verfasser folgende Beobachtungen gemacht:

Versuchsresultate des Verfassers, um biegsames Nickel zu erhalten.

1. Das Kathodennickel zerreißt auch bei der Elektrolyse warmer Elektrolyte, wenn nicht besondere Maßnahmen getroffen werden, nach einer bestimmten Zeit, wenn größere Flächen als Kathoden eingehängt werden und die Stromdichte unter 4 Ampères pro Quadratdezimeter sinkt.

2. Das Kathodennickel zerreißt trotz Einhaltung aller richtigen Verhältnisse, wenn zur Bewegung des Elektrolyten Luft eingeblasen wird und der Luftstrom die Kathode berührt.

3. Bei Durchrührung des erwärmten Elektrolyten mit Luft fällt das Nickel glänzend aus an allen denjenigen Stellen, welche vom Luftstrom getroffen werden und ist dort glashart und brüchig. An diesen glänzenden Stellen erfolgt auch das Zerreißen des Niederschlages. Die Lösung war neutral.

4. Jede lösliche organische Substanz ist von dem Elektrolyten fern zu halten, weil dadurch dunkle Streifen entstehen, an denen der Niederschlag zerreißt.

5. Das Kathodennickel fällt mattgrau aus und ist brüchig und kristallinisch, wenn der Elektrolyt neutral ist.

6. Das Kathodennickel fällt weiß und seidenglänzend aus und ist weich und biegsam, wenn der Sulfat-Elektrolyt analog dem Chlorürelektrolyten schwach angesäuert ist. Dieser letzte Punkt stimmt allerdings nicht mit der Försterschen Beobachtung, daß die neutrale Lösung biegsames Nickel liefere. Das Nickel rollt allerdings nicht ab, wenn die Lösung neutral gehalten wird, aber es ist so brüchig, daß es beim Umbiegen bricht. Wenn Förster bei der Verwendung käuflichen Nickelsulfates dennoch biegsames Nickel erhalten hat, so ist anzunehmen, daß das von ihm verwendete Nickelsulfat sauer war, wie dies im Handel mitunter der Fall ist.

Ich untersuchte zuerst eine Lösung bestehend aus:

1 l Wasser,
100 g Nickelsulfat, krist.

und erhielt die in nachstehender tabellarischen Übersicht angeführten Resultate:

Die Grenzen der zulässigen Stromdichten.	Temperatur des Elektrolyten t° C	Angewandte Stromdichte ND_{100}	Eigenschaften des Kathodennickels, wenn	
			Bad in Ruhe	Bad bewegt
	60	0,5	gelblicher Ton, Niederschlag spröde	
	60	1,0	Ränder dunkel, Nickel brüchig	Niederschlag grau, aber brüchig
	60	1,5	Nickel pulverig, schwarz	Ränder pulverig, Niederschlag brüchig
	75	1,0	glänzender Niederschlag, aber brüchig	
	75	1,5	desgl.	
	75	2,0	Ränder pulverig, Niederschlag brüchig	glänzend, aber brüchig
	75	2,5	pulverig	desgl.
	75	4,0	desgl.	desgl.
	75	5,0	desgl.	Ränder pulverig, Niederschlag brüchig
	85	4,0	gut und ziemlich duktil	
	85	4,5	desgl.	
	85	5,5	desgl.	
	85	6,0	desgl.	
	85	8,0	Ränder pulverig	wieder gut.

Die Verhältnisse liegen also derart, daß das zulässige Stromdichtenmaximum mit der Temperatur steigt und auch die Niederschläge um so biegsamer werden, je höher die Temperatur ist.

Ich versuchte nun, den Elektrolyten schwach anzusäuern und setzte der Lösung 0,85 g Schwefelsäure pro Liter zu. Während im neutralen Bade fast gar keine Gasentwicklung an der Kathode zu beobachten war, trat jetzt deutlich Wasserstoff auf, aber in nur ganz geringem Maße, der die Stromausbeute nicht wesentlich herabdrückte.

Die Verhältnisse lagen jetzt folgendermaßen:

Temperatur des Elektrolyten t^0 C	Stromdichte ND_{100}	Beobachtungen wenn	
		Elektrolyt in Ruhe	Elektrolyt bewegt
75	5,0	neigt zur Streifenbildung, spröde	glänzend und weiß
75	6,0	schwarze Streifen	desgl.
75	7,0	desgl.	desgl.
90	3,5	schön weiß; aber hart und spröde	
90	5,0	weiß und duktil	
90	6,2	desgl.	
90	7,0	desgl.	
90	9,0	Ränder pulverig, sonst gut	glänzend weiß und duktil

Bei Zusatz von 2,5 g Schwefelsäure pro Liter war das Nickel weich und seidenglänzend und die zulässige Stromdichte bei bewegtem Bad konnte bis 12 Amp. gesteigert werden.

Als Punkt 7 meiner Untersuchungen sei noch hinzugefügt, daß das zulässige Stromdichtenmaximum mit der Konzentration an Nickelsulfat steigt, wenn das Bad möglichst hoch erwärmt und gleichzeitig bewegt wird.

Die Niederschlagsstärken, die mit diesem Elektrolyten zu erzielen sind, sind aus der umstehenden Tabelle ersichtlich. Die Stromausbeuten sind dabei jeweilig angegeben und bei der Niederschlagsstärke berücksichtigt worden.

Die Nickellösungen sind frei von Eisen zu halten und sind Nickelplastikbäder von Zeit zu Zeit zu enteisnen.

Verfahren Kugel zur elektrolytischen Herstellung von zähem, walzfähigen Nickel oder verwandten Metallen, sowie den Legierungen dieser Metalle. 1899.

Kugel[1]) wurde trotzdem, daß Förster seine Arbeiten bereits im Jahre 1897 publizierte auf den gleichen Gegenstand ein Patent erteilt, das in seinen Patentansprüchen absolut nichts Neues birgt.

Kugels Verfahren bezweckt, Elektrolytnickel in beliebig dicken Schichten so herzustellen, daß das gewonnene Produkt bezüglich seiner mechanischen Eigenschaften, Zähigkeit, Festigkeit und Dehnbarkeit dem Walznickel durchaus gleichwertig ist, daß demnach der sonst notwendige Prozeß des Umschmelzens, Walzens usw. in

[1]) D.R.P. Nr. 117054 vom 15. November 1899.

Tabelle der Niederschlagsstärken und Stromausbeute.

	Stromdichte Amp./qdm	Niederschlag in 10 Stunden mm	1 mm Niederschlag braucht Stunden ca.	Annähernde Stromausbeute in %
aus kalten Elektrolyten	0,2	0,023	430	93
	0,3	0,032	310	90
	0,5	0,055	182	88
aus warmen Elektrolyten bei 80—90° C	1,0	0,124	80	100
	1,5	0,186	53	100
	2,0	0,248	40	100
	2,5	0,310	32	100
	3,0	0,368	27	99
	4,0	0,487	20,5	98
	5,0	0,590	17	95
	6,0	0,698	14,3	95
	7,0	0,760	13,2	93
	8,0	0,905	11	93
	9,0	1,002	10	93
	10,0	1,145	8,75	92

Fortfall kommen kann. Kugel wendet den durch Förster bereits publizierten Zusatz freier Säure an und gibt an, daß jede starke Mineralsäure brauchbar sei, welche durch den Strom in ihrer chemischen Zusammensetzung nicht verändert wird. Kugel scheint allerdings von den Arbeiten Försters denn doch unterrichtet gewesen zu sein, denn er sagt:

„Ein solcher Säurezusatz ist bereits bekannt, er macht aber im allgemeinen das Nickelbad unbrauchbar, da er ein sofortiges Abblättern des abgeschiedenen Metalles bewirkt. Wenn man aber vorher den Elektrolyten erhitzt und ihn auf einer Temperatur über 30° C. hält, so gelingt es, das Ablösen des Nickelniederschlages zu verhindern und ein absolut zähes, biegsames und dehnbares Nickel von homogener, nicht krystallinischer Struktur in jeder beliebigen Dicke abzuscheiden“.

Das Kugelsche Verfahren bestünde also darin, daß das Bad gleichzeitig erwärmt und sauer erhalten wird. Das wurde aber von Förster bereits publiziert und ist die Patentfähigkeit dieses Verfahrens ganz und gar ungerechtfertigt.

Als solche Mineralsäuren gibt Kugel an: Überchlorsäure, Überchromsäure und Schwefelsäure. Die relative Menge des zweckmäßig anzuwendenden Zusatzes richte sich nach der Temperatur und der Konzentration des Bades, ferner auch nach der gewünschten Härte des Niederschlages; dieselbe schwanke zwischen 2 und 20% derjenigen Säuremenge, welche in dem gleichen Volumen der

Einfachnormallösung enthalten ist. Nicht geeignet sind nach Kugel alle diejenigen Säuren, welche durch den Strom chemisch verändert werden und deren Zersetzungsprodukte den Niederschlag sekundär durch chemische Wirkung unbrauchbar machen, also besonders Salpetersäure, die Halogensäuren(?) und alle organischen Säuren.

Die Ausführung des Prozesses begegnet insofern einer Schwierigkeit, als bei der hohen Temperatur des Bades die Azidität der Lösung sich bald vermindert, wenn man nicht zu sehr kleinen Anoden oder unlöslichen Hilfsanoden seine Zuflucht nimmt.

Beide Mittel haben vor allem den Nachteil, daß sie einen Energieverlust infolge der erforderlich werdenden höheren Badspannung verursachen. Die Schwierigkeit läßt sich nach Kugel ganz oder zum größten Teil vermeiden, sofern man der Elektrolytflüssigkeit eine hochkonzentrierte Lösung eines Leitsalzes beimischt, welches aus den obengenannten Säuren und einem Leichtmetall gebildet ist. Bei Auswahl dieses Leitsalzes ist ebenfalls Bedingung, daß es bei regelrechtem Verlauf des elektrolytischen Prozesses keine chemische Veränderung erleidet. Wenig zweckmäßig hält Kugel z. B. Verbindungen von Schwefelsäure mit Kalium oder Natrium, da während der Elektrolyse sich im Bade die verschiedenen möglichen Verbindungsstufen dieser Salze bilden und rückbilden, so daß einerseits eine laufende Kontrolle über die jeweilige chemische Zusammensetzung des Bades unmöglich sei, andrerseits auch ein ständiger Energieverlust durch diesen Kreisprozeß auftreten soll. Für besonders geeignet habe sich dagegen nach Kugel die Anwendung von Magnesiumsalzen erwiesen, welche auch bei Anwendung relativ großer Anodenflächen die Aufrechthaltung einer gleichmäßigen Acidität des Bades ohne Zuführung neuer Säure oder dergleichen ermöglichen.

Die Temperatur der Lösung wird wegen der mit der Erwärmung steigenden Leitfähigkeit möglichst hoch, 90 bis 100° C gewählt, sofern die Form, auf welcher das Metall niedergeschlagen wird, hierdurch nicht gefährdet wird. Bei Formen aus leicht schmelzbaren Stoffen verbietet sich naturgemäß diese Erwärmung und genügt dann zur Erreichung der gleichen Wirkung auf den Niederschlag eine Temperatur von 30—40° C.

Die Konzentration der Lösung soll auf die Beschaffenheit des Niederschlages nicht von wesentlichem Einfluß sein. Man kann sich also auch hier durch die Rücksicht auf möglichste Verminderung des Badwiderstandes leiten lassen und z. B. bei 90° C auf 1 Liter Wasser 800 g Nickelsulfat und 800 g Magnesiumsulfat lösen.

Die zweckmäßige Azidität der Lösung ist in erster Linie abhängig von der Stromdichte. Die Wirkung der freien Säure zeigt sich nämlich, wie die Kugelsche Patentschrift sagt, zunächst in dem Auftreten einer lebhaften Wasserstoffentwicklung an der Kathode. Wird die Stromdichte bei hoher Azidität zu stark genommen, so kann die Gasentwicklung so stürmisch werden, daß die rein mechanische Wirkung derselben dem Niederschlag nachteilig wird. Man wähle daher zweckmäßig bei großer Azidität die Stromdichte etwas schwächer(?). Im übrigen läßt sich der Strom ohne Schaden für den Niederschlag wesentlich stärker als sonst bei der Vernicklung anwenden, nämlich bis 10—20 Amp./qdm., wobei natürlich eine lebhafte Bewegung des Elektrolyten behufs guter Durchmischung erforderlich ist.

Kugel gibt sich ferner der Hoffnung hin, auf diese Weise auch Neusilber (Kupfer, Nickel, Zink) aus einem Lösungsgemisch der Metallsalze auszuscheiden, was aber wohl auf einem Irrtum beruhen dürfte, da Kupfer und Zink aus saurer Lösung gleichzeitig niemals in kohärenter Form als Legierung (auch nicht mit Nickel) auszuscheiden sind, vielmehr der geringste Zusatz von Zinksalzen in einem erwärmten Nickelelektrolyten sofort eine Schwarzfärbung des Niederschlages im Gefolge hat.

Patentansprüche.

Die Patentansprüche lauten:

1. Verfahren zur elektrolytischen Herstellung von zähem, walzfähigen Nickel oder verwandten Metallen, sowie den Legierungen dieser Metalle, dadurch gekennzeichnet, daß der Elektrolyt, dessen Temperatur über 30° C beträgt, durch Zusatz einer starken, durch den Strom chemisch nicht veränderlichen Mineralsäure sauer gehalten wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß dem Elektrolyten eine hochkonzentrierte Lösung eines durch den Strom nicht veränderlichen Leichtmetallsalzes hinzugefügt wird, zum Zweck, die Aufrechthaltung einer gleichmäßigen Azidität ohne Zufügung neuer Säure zu erleichtern.

3. Anwendung des beschriebenen Verfahrens in Verbindung mit bekannten Verfahren zur elektrolytischen Gewinnung von Nickel oder verwandten Metallen aus Erzen.

Langbeins Bad zur Erzielung sehr dichter, zäher und gleichmäßiger Nickelniederschläge.

Unter Benutzung des nach D.R.P. Nr. 134736 gekennzeichneten Elektrolyten, bestehend aus ätherschwefelsaurem Nickeloxydul und ätherschwefelsauren Alkalien oder alkalischen Erden, will Langbein alle Schwierigkeiten, Nickelniederschläge auf graphitierten Wachsmatrizen herzustellen, behoben haben. Als Beispiel führt Lang-

bein eine Lösung von 15° Bé an, die das Nickelsalz im Verhältnis zum Magnesiumäthylosulfat wie 3:1 enthält. Als Stromdichte führt er 0,2—0,3 Amp./qdm an. Der Ansicht Langbeins, daß man nun in diesem Elektrolyten wochenlang vernickeln kann, ohne eine Abblättern des Niederschlages befürchten zu müssen, was in anderen Bädern nicht möglich sei, kann sich Verfasser nicht anschließen, weil es eine Anzahl von Vorschriften gibt, welche es gestatten, beliebige Schichten von Nickel zu erzeugen. Die Stärke eines Nickelniederschlages von 6 mm auf einer Guttaperchamatrize sei in sechs Wochen fertiggestellt worden.

Die Lösung muß mechanisch bewegt oder aber durch Einblasen von Kohlensäure in Wallung gebracht werden. Das Einblasen von Luft ist nicht zulässig, weil sich die äthylschwefelsauren Verbindungen dabei oxydieren würden. Die Badspannung beträgt 2,2 Volt, die Stromausbeute nicht mehr als 70 %. Als Bad schlägt Langbein in seiner Patentbeschreibung folgendes vor:

Spezielle Badvorschriften.

a) 100 g Chlornickel,
50 g äthylschwefelsaures Natron,
1 l Wasser.

b) 100 g äthylschwefelsaures Nickel,
10 g schwefelsaures Natron,
5 g Chlorammonium,
1 l Wasser.

Verfasser hält die Zusammensetzung b) infolge des Gehaltes an Ammon-Ionen für nicht geeignet, hingegen den mit Natronsalzen (siehe meine früheren Ansichten über Natronsalze) bereiteten Elektrolyt ebensogut wie z. B. die mit citronensaurem Natron hergestellten Bäder nach Pfanhausers Vorschrift. Letzteres hat noch den Vorteil, daß es eine Bildung basischer Salze verhindert.

Patentansprüche.

Die Patentansprüche Langbeins lauten:

1. Verfahren zur Erzeugung sehr dichter, zäher und gleichmäßiger Metallniederschläge auf elektrolytischem Wege, dadurch gekennzeichnet, daß dem Elektrolyten Ätherschwefelsäuren in freiem oder gebundenem Zustande zugesetzt werden.

2. Eine Ausführungsform des unter 1 angegebenen Verfahrens, darin bestehend, daß als Elektrolyt die ätherschwefelsaure Lösung des niederzuschlagenden Metalles verwendet wird.

3. Das Verfahren nach Anspruch 1 dahin abgeändert, daß als Elektrolyt freie Ätherschwefelsäure und als Anode das niederzuschlagende Metall benutzt wird.

4. Das Verfahren nach Anspruch 1 dahin abgeändert, daß das Bad durch Mischung eines oder mehrerer ätherschwefelsaurer Salze des niederzuschlagenden Metalles mit anderen Salzen desselben oder eines anderen Metalles hergestellt wird.

5. Das Verfahren nach Anspruch 1 dahin abgeändert, daß die Badflüssigkeit durch Mischen eines ätherschwefelsauren Salzes mit einer solchen Metallsalzlösung hergestellt ist, deren Säurerest mit der Base des schwefelsauren Salzes eine unlösliche Verbindung bildet.

Matrizen für Nickelgalvanoplastik.

Während für die in kalten Bädern betriebene Kupfergalvanoplastik alle Arten von Matrizen Verwendung finden, sind bei warmen Lösungen und speziell in der Nickelgalvanoplastik in warmer Lösung nur Metallmatrizen anwendbar.

Für die kalten Nickelplastikbäder sind oftmals Versuche gemacht worden, die gewöhnlichen graphitierten Wachs- oder Guttapercha-Matrizen zu verwenden, aber der Niederschlag neigt auf diesen Matrizen immer zum Aufrollen, vielleicht aus dem wichtigen Grunde, weil zur Erhöhung des Leitvermögens Zusätze von Chlorammon und dergl. zu den Nickelbädern gemacht werden. Es ist nicht ausgeschlossen, daß bei Verwendung eines anderen Materiales zum Leitendmachen der Matrizen, wie z. B. eines Silberbelages oder einer Metallsulfidschicht bessere Resultate erzielt werden oder aber, wenn man anstatt Graphit Blei in feinster Verteilung auftragen würde. Über solche Arbeiten liegen jedoch keine Publikationen vor.

Wachsformen für Nickelgalvanoplastik.

In neuerer Zeit hat Langbein eine Methode zum Patent angemeldet, nach welcher es möglich sein soll, das Ablösen und Abrollen der Nickel- (und auch Stahlgalvanoplastik-) Niederschläge auf Wachs- und Guttaperchamatrizen zu verhüten. Die diesbezügliche Patentanmeldung vom 5. Juni 1902, ausgelegt vom Deutschen Patentamt am 30. Oktober 1902 gibt folgende Beschreibung:

Die Herstellung von Nickel- und Stahlgalvanos erfolgte fast ausschließlich auf indirektem Wege dadurch, daß von dem nachzubildenden Gegenstand (Holzschnitt, Kupferstich, Autotypie, Schriftsatz u. a.) eine Prägung in Guttapercha oder Wachs hergestellt wurde, von welcher nach vorherigem Leitendmachen ein Negativ galvanoplastisch in Kupfer und von diesem ein Positiv ebenfalls in Kupfer erzeugt wurde, auf welchem dann nach vorhergehender Versilberung und Jodierung des Silberniederschlags ein starker Niederschlag in Nickel, Kobalt, Stahl oder dergl. hergestellt wurde. Dieser Niederschlag wurde dann nach geeigneter weiterer Behand-

lung im sauren Kupferbade verstärkt, verzinnt und hintergossen. Die Gründe für die Wahl dieses umständlichen Verfahrens waren die, daß sich die genannten starken galvanoplastischen Niederschläge der harten Metalle nur in heißen Elektrolyten mit Erfolg ausführen lassen, in denen ihrer hohen Temperatur wegen und bei gleichzeitiger Bewegung der Elektrolyte die Wasserstoffokklusion eine geringere ist als in kalten Bädern, daher stärkere Niederschläge ohne Gefahr des Reißens, der Schwammbildung usw. erhältlich sind.

Den erforderlichen hohen Temperaturen der Elektrolyte widersteht aber weder die in Wachs noch in Guttapercha geprägte Matrize und es ist deshalb nötig, kalte Elektrolyte zu verwenden, wenn starke galvanoplastische Metallniederschläge von Nickel, Kobalt, Stahl und anderen harten Metallen unmittelbar auf Matrizen aus Wachs, Guttapercha oder einem ähnlichen Stoff erzeugt werden sollen. Hierbei zeigt sich aber, daß die auf graphitierten Wachs- und Guttapercha-Matrizen im kalten Bade erzeugten Niederschläge der genannten Metalle infolge des okkludierten Wasserstoffs die Neigung besitzen zu reißen, sich zu krümmen und abzurollen, noch lange bevor sie die für die praktische Verwendung erforderliche Stärke erreicht haben. Sie haften nur lose auf der graphitierten Fläche und die geringste Spannung im Niederschlage führt zur Loslösung desselben von der Matrize.

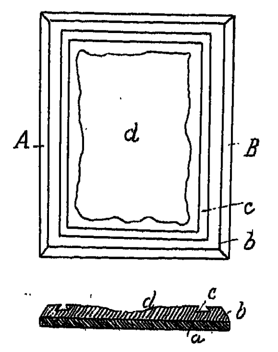


Fig. 10—11.

Dieser Übelstand läßt sich vermeiden, wenn man auf der Matrize (Fig. 10) am Rande der Prägung eine oder mehrere unterschnittene Vertiefung *c* herstellt, in Fig. 11 sind die Vertiefungen *c* im Schnitte dargestellt. Werden diese unterschnittenen Flächen ebenfalls sorgfältig durch Graphit leitend gemacht, so lagert sich auf ihnen Metall zusammenhängend mit dem Niederschlage auf der Prägefläche der Matrize ab, und das auf der unterschnittenen Fläche befindliche Metall kann der durch Spannung im Niederschlage hervorgerufenen Steigerung zum Abrollen nicht folgen, verhindert vielmehr das Abrollen des Niederschlages von der Bildfläche der Matrizen.

Das eben beschriebene Verfahren unterscheidet sich von dem in der Österreichischen Patentschrift 3171 angeführten Verfahren dadurch, daß bei letzterem bezweckt wird, der Metallausfüllung einen trapezartigen Querschnitt mit breiter Basis zu geben, um ein

Herauslösen des in die unterschnittenen Zeichnungen, Linien usw. galvanisch niedergeschlagenen Metalls dauernd zu verhindern. Bei dem vorliegenden Verfahren dagegen ist nicht beabsichtigt, den Niederschlag mit breiter Grundfläche und trapezartigem Querschnitt zu erzeugen, sondern es kommt lediglich darauf an, daß die der Prägung der Matrize nächstliegende unterschnittene Seitenfläche einen mit dem Niederschlage auf der Prägefläche zusammenhängenden Niederschlag bekommt und daß die Unterschneidung daher nur einseitig als Hindernis gegen das Abrollen des Niederschlages auf der Matrize, welches immer von der Außenkante nach der Mitte zu erfolgt, wirkt.

Patentansprüche.

Die Patentansprüche werden wie folgt formuliert:

1. Verfahren zur Verhütung des Reißens und Abrollens galvanoplastischer Niederschläge auf Formen aus Wachs, Guttapercha und dergleichen, dadurch gekennzeichnet, daß die Formen am Rande mit nach der Mitte der Form hin unterschnittenen Rinnen versehen werden, in welchen sich gleichfalls Metall niederschlägt und so das Lösen des Niederschlages von der Form verhütet.

2. Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1. dadurch gekennzeichnet, daß die unterschnittenen Rinnen durch metallische, an der Matrize befestigte Rahmen, ersetzt werden, an welchen der Niederschlag genügend festhaftet, um das Abrollen zu vermeiden (Fig. 12—15).

Verfasser hat aber in Erfahrung gebracht, daß solche Niederschläge z. B. auf Schriftsätze unbrauchbar sind, weil in den tiefen Stellen, wie in den i-Punkten und dergl., nur ein äußerst dünner Niederschlag erfolgt, der so dünn ist, daß er keine, auch nicht die geringste Beanspruchung beim Druck aushalten kann. Außerdem brauchen solche Niederschläge, um eine greifbare Dicke zu erreichen, kolossal lange, da nur mit 0,2 Amp./qdm gearbeitet wird.

Nach 20stündiger Elektrolyse sollen außerdem diese Niederschläge, ehe sie annähernd Klischeestärke erreicht haben, dennoch leicht aufrollen. Weitere Versuche in dieser Richtung werden aber wohl zu einem Resultat führen können.

Andere Matrizen.

Als Matrizen für die Nickelgalvanoplastik werden entweder Kupfer- oder Bleimatrizen verwendet. Handelt es sich um die Galvanoplastik in kalten Nickelplastikbädern, so ist auch Wachs oder Guttapercha zulässig. Letztere Formen werden genau so mit Graphit leitend gemacht wie dies bei der Kupfergalvanoplastik der Fall ist. Bei graphitierten Matrizen arbeitet man anfänglich mit höherer Badspannung, um das Nickel rasch über die graphitierte

Fläche zu bringen und schwächt dann, sobald der Nickelniederschlag über die ganze Fläche gewachsen ist derart ab, daß die Stromdichte nur ca. 0,2—0,3 Amp. beträgt, die Bäder werden vorteilhaft auf ca. 30° C angewärmt, welche Temperatur den Guttaperchamatrizen nicht schadet.

Sicherer und auch schneller arbeitet man in der Nickelgalvanoplastik aber unbedingt mit Metallmatrizen. Dort wo das Prägen des Originales in Blei mittels der hydraulischen Presse nicht ausführbar ist, wird man auf gewöhnliche Weise zuerst in Wachs usw. abformen und eine dünne Kupferhaut nach dem Schnell-Kupfergalvanoplastik-Verfahren herstellen. Von diesem Positiv muß man

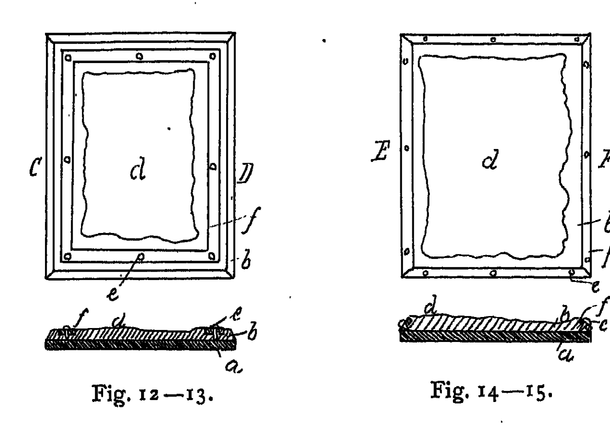


Fig. 12—13.   Fig. 14—15.

ein Negativ herstellen, indem man entweder eine Reproduktion in Kupfer oder ebenfalls schon in Nickel macht. Stellt man sich auf diese Weise ein Nickelnegativ her, so bietet dies den großen Vorteil, daß man sich keine Trennungsschicht schaffen muß, um die beiden Niederschläge voneinander zu trennen, während man bei Anfertigung eines Kupfernegatives den ersten positiven Niederschlag präparieren muß, um zu verhindern, daß die beiden Niederschläge zusammenwachsen. Solche Trennungsschichten erzeugt man sich auf folgende Weise.

Vorbereitung der Metallmatrizen vor den Exponieren.

1. Man reinigt den von der Wachsmatrize abgelösten Positiv-Niederschlag und versilbert ihn durch Eintauchen in eine Lösung von

1 l Wasser,
5 g Feinsilber als Chlorsilber,
20 g Cyankalium 100 %.

Es schlägt sich Silber in ganz dünner Schicht auf dem Kupfer nieder und wird nach erfolgtem Abspülen die Silberschicht oberflächlich in Jodsilber übergeführt, indem man eine alkoholische Jodlösung

darauf gießt. Diese Jodschicht verhindert das Verwachsen der beiden Kupferschichten. Um die beiden Niederschläge voneinander zu trennen, werden die Ränder beschnitten oder eventuell abgefeilt, worauf man leicht die zwei Schichten voneinander trennen kann.

2. Eine andere Methode, welche in der Galvanoplastik gebräuchlich ist, ist folgende. Die Kupferhaut, welche als Negativ dienen soll, wird dekapiert und 5 Min. lang in einem gewöhnlichen Nickelbad verkupfert. Nun wird eine Schwefelnickelschicht erzeugt, durch Übergießen mit einer Lösung von

1 l Wasser,
50 g Schwefelammonium.

Man übergießt die vernickelte Schicht 2—3 mal, spült dann ab und kann sofort die Positiv-Schichte darauf erzeugen.

Verfahren von A. K. Reinfeld.

Die Idee, die Metallmatrize vor Verwendung zu vernickeln rührt von A. K. Reinfeld[1]) her. Er hatte sich von der Tatsache überzeugt, daß sich bei Anwendung des sauren Kupfergalvanoplastikbades Spuren von Nickel auflösen, wogegen eine minimale Menge von Kupfer ausgeschieden wird, welche schwach pulverig ist und auf der Nickelfläche nicht haftet. So wird die Möglichkeit geschaffen, den darauf erfolgenden weiteren Kupferniederschlag, da er nicht kohäriert, leicht abheben zu können.

Noch leichter erfolgt die Ablösung, wenn die vernickelte Fläche mit oxydierenden Substanzen oder seifenartigen Mischungen behandelt wird. In letzterem Falle wird die Formoberfläche außerordentlich glatt, weil diese Mischungen die vorhandenen kleinen Unebenheiten ausgleichen. Die Oxydierung der Formflächen kann mit Kaliumchromat oder Manganat (konzentrierte Lösungen!) erfolgen. In diesen Lösungen verbleiben die Formen etwa 15 Min., werden darauf gespült und abgerieben.

Patentanspruch.

Patentanspruch: Das Verfahren zur Herstellung leicht abhebbarer Metallniederschläge auf galvanoplastischem Wege, darin bestehend, die Druckplatte oder die beliebig geeignete Form zuerst mit einem Nickelüberzug zu versehen, oder daß mit Nickel legierte Platten verwendet werden, auf welche dann der Metallniederschlag erzeugt wird, sowie Behandlung dieser Platten mit Chrom- oder Mangansalzen oder seifenartigen Mischungen usw. zum Zwecke, diese Flächen vollständig glatt zu machen, wodurch das leichte Abheben der Metallniederschläge ermöglicht und das nachträgliche Polieren erspart wird.

---

[1]) D.R.P. Nr. 50890 vom 22. November 1888.

C. Holl[1]) benutzt Rein-Nickel als Formmetall für abhebbare Niederschläge. Besonders der Verbilligung wegen schlägt er vor, folgende Materialien zu verwenden: Kobalt, Kupfer, Stahl, Blei, Kadmium, Antimon, Aluminium, Zinn, ferner Ferrosilizium, Ferrochrom u. s. f. Die angeführten Metalle kann man auch als Unterlage auf Glas in der Weise verwenden, daß man ganz dünne Folien oder Überzüge auf die Kathoden aufbringt. Chlorkalk sowie Sauerstoff, und zwar entweder atmosphärischer oder elektrolytisch dargestellter Sauerstoff, sowie andere oxydierende Substanzen vermögen die Formoberflächen in der gewünschten Weise zu präparieren. Hauptsache bleibt immer, daß die Zwischenschicht im Elektrolyten unlöslich ist.

Verfahren von C. Holl zur Erzeugung von Formen für leicht abhebbare Niederschläge.

So kann man Cu Cl für Kupferkathoden und Kupferbäder, Cyansilber für Silberniederschläge in Silberbädern verwenden oder man kann auch z. B. Kupferformen mit einem dünnen Silberniederschlag versehen und zur Erleichterung des Abhebens der darauf erzeugten Kupferniederschlages die Silberschicht in eine Metalloidschicht überführen.

Patentansprüche.

Die Patentansprüche lauten: 1. Für das Verfahren zur Herstellung leicht abhebbarer Metallniederschläge auf galvanoplastischem Wege nach D.R.P. 50890 die Anwendung von Rein-Nickel für die Druckplatte oder Form anstatt des Nickelüberzuges oder mit Nickel legierter Platten. 2. Bei dem Verfahren nach D.R.P. 50890, bezw. nach Anspruch 1. die Behandlung der Kathoden entweder mit anderen Oxydationsmitteln als Chrom- und Mangansalzen, und zwar mit Wasserstoffsuperoxyd, Ferricyankalium, Chlorkalk, Luftsauerstoff, elektrolytisch erzeugtem Sauerstoff oder die Ausfällung von Oxyden, bezw. von im Elektrolyt unlöslichen, aber stromleitenden metallischen Cyan-, Halogen- oder Sulfidverbindungen auf der Oberfläche der Kathoden, wobei auch die Verbindung eines anderen Metalles erzeugt werden kann, als in den zu schützenden und dem Metallniederschlage zur Grundlage dienenden Metalloberflächen enthalten ist.

Verfahren Steinweg zur Erzeugung von Formen für Nickelgalvanoplastik.

Der Zugehörigkeit wegen, um das Kapitel über Nickelgalvanoplastik als Ganzes zu bringen, will ich hier das Verfahren von Steinweg und Gerhardi & Co. anführen, wonach letztere Firma die Galvanoplastik des Nickels ausführt. Das Verfahren ist durch folgende Patente beschrieben und geschützt:

---

[1]) D. R. P. Nr. 79904 vom 7. Oktober 1892. Zus. zum D.R.P. Nr. 50890 vom 22. November 1888.

Steinweg E.P. Nr. 13365 von 1901.
Verfahren zum Abtrennen von Matrizen und galvanisch niedergeschlagenen Metallen.

Gerhardi & Co. D.R.P. Nr. 126999 vom 17. März 1901.
Identisch mit E.P. Nr. 13365 von 1901.

Gerhardi & Co. D.R.P. Nr. 123056 vom 13. Dezember 1900.
Verfahren zur Herstellung leicht abhebbarer metallischer Formen für galvanoplastische Niederschläge.

Für spezielle Anwendungen der Nickelgalvanoplastik erweisen sich die bekannten Verfahren, die Matrizen von den galvanoplastischen Niederschlägen abzutrennen, in vielen Fällen als wenig geeignet oder als ganz unausführbar, besonders aber in allen solchen Fällen, wo profilierte Objekte aus Nickel hergestellt werden sollen, wozu die Form naturgemäß Wölbungen, mitunter sogar Unterschneidungen haben muß.

Das bekannte und eingangs erwähnte Verfahren, die Formen aus leichtflüssigem Metall herzustellen und nach Bildung des Niederschlages durch Schmelzen zu entfernen, bringt den großen Nachteil mit sich, daß stets eine Legierung des Formmetalles mit der naturmetallisch reinen Niederschlagsfläche stattfindet. Mit der Anwendung von Kupfer oder geprägten Bleimatrizen ist hingegen nur die Möglichkeit geboten, flache Objekte galvanoplastisch darzustellen, solche Matrizen sind aber beispielsweise zur Herstellung von Hohlgefäßen mit Verzierungen, engen Öffnungen usw. nicht brauchbar.

Das nachstehend beschriebene Verfahren gestattet dagegen die Herstellung beliebig gestalteter Gegenstände, insbesondere auch von Hohlgegenständen, in fast beliebigen Formen mit Erhebungen und Vertiefungen. Die Arbeitsweise ist gekennzeichnet durch die Anwendung dünnwandiger und hohler Metallmatrizen aus weichem leicht zerreißbarem Metall, z. B. Legierungen von Zinn, Zink oder Blei mit Antimon, Arsen, Wismut, Kadmium usw., deren Brüchigkeit eventuell durch starke Temperaturerniedrigung (bei Sn oder Sn-Sb-Legierungen) oder durch Temperaturerhöhung (bei Sn-, Bi- und Pb-Legierungen) gesteigert wird, deren niederschlagfreie Rückseite mit Nuten oder linienförmig verlaufenden Vertiefungen versehen ist. Die Nuten, welche bis nahe zur vorderen Oberfläche reichen, teilen die Formenwände in einzelne Streifen oder Abteilungen. Nach Bildung des Niederschlages werden mittels geeigneter Werkzeuge die einzelnen Streifen abgehoben und abgerissen. Durch passende Unterteilung der Formwände ist auf diese Weise fast jeder

beliebige Kern leicht zu entfernen, ohne daß eine Formveränderung des Niederschlages erfolgt.

Die Ausführung des Verfahrens gestaltet sich in einzelnen Fällen verschieden. Als Material für die Matrizen wird zweckmäßig Blei, Zinn oder Legierungen, wie z. B. Britanniametall benutzt.

Der Patentanspruch dieser durch das D.R.P Nr. 126999 geschützten Methode lautet:

Patentanspruch.

Verfahren zur Herstellung leicht zerstörbarer nach Herstellung des Niederschlages stückweise zu entfernender Formen für galvanoplastische Arbeiten, dadurch gekennzeichnet, daß die Formen aus leichtbrüchigen Metallen oder Legierungen aus solchen Metallen oder Legierungen, die durch Zusatz von Arsen, Phosphor, Schwefel und dergl. brüchig gemacht sind, hergestellt werden.

Verfahren von Gerhard & Co. 1900.

Der Anspruch des D.R.P. Nr. 123056 vom 13. Dezember 1900 betreffend das Verfahren von Gerhardi & Co. in Lüdenscheid zur Herstellung leicht abhebbarer metallischer Formen für galvanoplastische Niederschläge lautet:

Patentanspruch.

Verfahren zur Herstellung leicht abhebbarer metallischer Formen für galvanoplastische Niederschläge dadurch gekennzeichnet, daß die Formen aus einem dünnen Blech oder aus dünnwandigem Guß hergestellt werden, welche bezw. welcher auf der nicht für den Niederschlag bestimmten Seite gerieft ist, zu dem Zwecke, durch leichtes Ein- und Zerreißen das Entfernen der Formen zu ermöglichen.

Bei diesem Verfahren ist große Sorgfalt auf das Riefen der Formen auf der Rückseite zu verwenden, um nicht die Vorder- oder Formseite zu beschädigen. Das Riefen kann entweder mit geeigneten Werkzeugen von Hand geschehen oder mittels Stoßmaschine bewerkstelligt werden.

Stahlgalvanoplastik.

Auf diesem Gebiete wurde besonders viel gearbeitet, ohne daß eines der Verfahren in die Öffentlichkeit gedrungen wäre, welches allen Anforderungen entspricht.

Das elektrolytisch ausgeschiedene Eisen ist viel härter als gewöhnliches Eisen und man nimmt den Gehalt an absorbiertem Wasserstoff als die Ursache dieser außergewöhnlichen Härte an. Aus diesem Grunde auch hat man dem galvanisch gefällten Eisen die Bezeichnung Stahlniederschlag zuerkannt, obwohl die den Stahl charakterisierenden übrigen Eigenschaften des Eisens fehlen.

Eigenschaften des elektrolytisch gefällten Eisens.

Die durch Lenz[1]), Graham[2]) und Poggendorff[3]) beim Palladium beobachtete Wasserstoffaufnahme und die damit zusammenhängende Krümmung der Palladiumkathode wurde von Winteler[4]) auch als Ursache des Reißens und Abblätterns des elektrolytisch gefällten Eisens angenommen. Winteler beobachtete Folgendes[5]):

Eisen fällt aus neutraler wie saurer Lösung mit feinkörnigem Gefüge, ohne daß unter dem Mikroskop Kristalle wahrnembar sind. Es ist hellgrün, sammtartig und besitzt die auffallend große Härte von 5,5. Es wird von Feldspath geritzt, ritzt aber selbst Apatit und wird von der Feile fast gar nicht gefaßt. Zudem ist es sehr brüchig.

Von den Kathoden abgelöste dünne Eisenniederschlagsblättchen lassen sich zwischen den Fingern verreiben, ein Stück von 2 mm Dicke kann man leicht zerbrechen. Wird das Eisen bei gewöhnlicher Temperatur auf einer dünnen Kupferplatte niedergeschlagen, so krümmt sich letztere, sobald die Schicht eine gewisse Dicke erreicht hat. Die konkave Seite ist nach der Anode hin gerichtet. Ist das Kathodenblech sehr dick, so tritt keine Krümmung ein, aber beim Ablösen krümmt sich das Eisen zu einer zylinderförmigen Fläche mit horizontaler Achse. Hierzu möchte Verfasser folgendes erklärend hinzufügen: Die Krümmung des elektrolytischen Eisenniederschlages hat ihre Achse stets in der Mitte zwischen den Stellen mit der größten Stromdichte. Ist z. B. an den beiden Seiten (rechts und links von oben aus gesehen) die höhere Stromdichte infolge Randstromlinienstreuung vorhanden gewesen, so krümmt sich die niedergeschlagene Platte um eine Achse, die senkrecht in der Mitte der Platte liegt, d. h. um eine Achse, die von oben nach unten verläuft. Wenn die Ränder durch Glasplatten abgeblendet, hingegen auf der unteren Seite die Stromlinienstreuung möglich gemacht, so krümmt sich die niedergeschlagene Platte um eine horizontal verlaufende Achse, die über dem Drittel (von der Badoberfläche aus gesehen) der vertikalen Längsausdehnung der Platte liegt. Auf poliertem Kathodenblech wird eine sammtartige, fehlerlose Oberfläche bei gewöhnlicher Temperatur gut erhalten, doch tritt leicht Ablösung ein.

---

[1]) Bull. de l'acad. de St. Pétersbourg Bd. 14, pag. 337.

[2]) Journ. f. pr. Ch. Bd. 106, pag. 426.

[3]) Monatsber. d Akad. d. Wissensch. Berlin, Hamburg.

[4]) Z. f. E. IV, 338 ff.; vgl auch die Arbeit von Lenz im 5 Ergänzungsband zu Pogg. Ann. 1871, pag. 242 und Journ. f. pr. Ch. 1869, Bd. 108, pag. 438.

[5]) Wörtlich wiedergegeben.

Sobald die Schicht größere Dicke erreicht, zeigen sich deutlich Gasblasenbildungen, welche bei unbewegten Elektrolyten sich als kleine Vertiefungen von ovaler Gestalt mit nach oben gekehrter und gestreckter Spitze kenntlich machen.

Verhalten des elektrolytischen Eisens beim Glühen.

Viele der angeführten Eigenschaften verliert das Eisen, sobald es geglüht wird. Die auffallende Härte nimmt ab, die Brüchigkeit schwindet nicht nur vollständig, sondern das Eisen gewinnt die entgegengesetzte Eigenschaft in sehr hohem Maße. Während sich früher dünne Blättchen verreiben ließen, wird es nun ganz unmöglich, sie zu zerbrechen; wohl läßt sich das Eisen zerreißen und mit der Schere wie Bleifolie zerschneiden, brechen aber läßt es sich nicht, selbst wenn man es zu wiederholten Malen an ein und derselben Stelle hin- und herbiegt und die Falze stark streicht. Die Eisenplatte widersteht allen diesen Manipulationen, bei denen doch selbst Papier bricht.

Wird das Eisen im Vakuum oder in einer sauerstofffreien Atmosphäre ausgeglüht, so ändert sich auch die Farbe desselben und wird fast so weiß, wie das zu Gefäßen verarbeitete Platin, namentlich auf der Außenseite, wenn das Eisen auf einer polierten Elektrode niedergeschlagen wird.

Das geglühte und ungeglühte Eisen verhält sich auch elektrisch verschieden, indem das ungeglühte elektronegativer ist, wohl infolge des H-Gehaltes.

Die große Veränderung, welche das Eisen beim Ausglühen erleidet, erinnert an die Änderung des mit Wasserstoff imprägnierten Palladiums. Wenn diese Änderungen in den Eigenschaften des Palladiums dem aufgenommenen Wasserstoff zuzuschreiben sind, so lag es nahe, den ähnlichen Erscheinungen beim Eisen einen ähnlichen Beweggrund zugrunde zu legen. In dieser Voraussetzung wurde die Menge der im (auf galvanischem Wege) reduzierten Eisen enthaltenen Gase untersucht und es zeigte sich, daß unter günstigen Umständen eine bedeutende Menge darin enthalten ist.

Analytische Untersuchungen von Elektrolyteisen.

Das zu den Versuchen verwandte Eisen wurde nach der Kleinschen Methode aus mit schwefelsaurem Magnesium gemischter Eisenvitriollösung durch schwache Ströme gefällt und die Lösung durch kohlensaures Magnesium neutral gehalten.

Um das Volumen der Gase zu messen, welche das unter angeführten Umständen reduzierte Eisen enthält, wurde dasselbe in schmale Streifen gebrochen und in eine Porzellanröhre gebracht, welche an dem einen Ende durch einen Kautschukpfropfen luftdicht verschlossen, während das andere Ende mit einem Sprengel-

schen Aspirator in Verbindung gebracht wurde. Die Röhre wurde nun ohne Erwärmung evakuiert. Mehrfache Versuche zeigten, daß das Eisen kein Gas entließ. Das Gas wurde hierauf durch Erhitzen bis zur hellen Weißglut ausgetrieben. Vier Versuche ergaben, wobei die Anzahl Vol. auf das Vol. angewendeten Eisens bezogen wurde und die Vol. der einzelnen Gase in Prozenten der Gesamtmenge:

	I	II	III	IV
Wasserstoff	53,4	68,7	60,3	58,3
Stickstoff	15,5	3,5	5,6	5,8
Kohlenoxyd	15,1	23,9	26,7	17,4
Kohlensäure	12,7	1,7	4,3	13,6
Wasserdampf	3,3	2,2	3,0	4,9
Gesamtmenge-Vol.	97,7	23,0	21,2	20,6
Dicke der Eisenschicht in mm	0,08	0,125	0,14	0,27 .

Wesentlich verschieden sind bei den Versuchen der Gehalt an Stickstoff, Kohlenoxyd und Kohlensäure, der Wasserstoffgehalt ist ziemlich derselbe.

Es ist wahrscheinlich, daß die Stromstärke, bei welcher das Eisen reduziert wurde, einen merklichen Einfluß auf die Zusammensetzung des absorbierten Gases ausübt. Wenn in der Zusammensetzung die absorbierten Gase nicht sehr stark voneinander variieren, so zeigt sich hingegen die Menge des absorbierten Gases bei verschiedenen Versuchen sehr veränderlich und zwar scheint sie in naher Beziehung zu der Dicke der reduzierten Eisenschicht zu stehen, so daß mit zunehmender Eisenschicht das Vol. des absorbierten Gases abnimmt (das Vol. des Gases bezogen auf das Eisen). Dieser Umstand deutet darauf, daß es vorzüglich die ersten reduzierten Eisenschichten sind, die das Gas in größter Menge enthalten. Um sich von dieser Tatsache zu überzeugen, verfuhr Winteler auf folgende Art:

Die Oberfläche einer versilberten Kupferplatte wurde der Länge nach von oben nach unten durch einen eingeschnittenen Strich in zwei Teile geteilt und ebenso in horizontaler Richtung, so daß vier Felder vorhanden waren. Es wurde nun das Eisen zuerst auf der ganzen Platte reduziert, dann, nachdem sich eine Schicht desselben niedergeschlagen hatte, die erste Hälfte mit isolierendem Firnis bedeckt und mit der Reduktion des Eisens auf der zweiten Hälfte fortgesetzt. Dasselbe wiederholt. Auf dem letzten Teile der Platte zeigten sich bereits Blasenbildungen, von denen auf der dritten Platte noch keine Spur bemerklich war.

Die Untersuchung der Gase ergab:

Gesamtmenge der Gase in ccm . .	34,08	46,82	57,68	64,72
Gewicht des Eisens in g	1,5823	2,6650	4,4974	6,7926
Vol. des Eisens in ccm . . .	0,205	0,346	0,583	0,882
1 Vol. Eisen absorbiert Gasvol. .	164,4	135,3	101,4	73,2
1 qcm der Platte in g	0,0176	0,0296	0,0594	0,1046
Flächeninhalt der Probe in qcm	90	90	76	65
100 qcm absorb. an Gasen in ccm	38	52	76	99
Dicke der Eisenschicht in mm .	0,0228	0,0385	0,0771	0,1358

Mit Zuwachs der Dichte nimmt die Absorption zu:

von 0 bis 0,0228 = 0,0228		von 0 bis 38 = 38	
„ 0,0228 „ 0,0385 = 0,0157		„ 38 „ 52 = 14	
„ 0,0385 „ 0,0771 = 0,0386		„ 52 „ 76 = 24	
„ 0,0771 „ 0,1358 = 0,0587		„ 76 „ 99 = 23	

Daher nimmt für einen Zuwachs in der Dicke von 0,01 mm die absorbierte Gasmenge zu:

in der 1. Schicht um 17 ccm,
„ „ 2. „ „ 9 „
„ „ 3. „ „ 6 „
„ „ 4. „ „ 4 „

Durch die stärkere Ansammlung der Gase in den ersten Schichten des Eisens wird wohl die Krümmung derselben beim Reduzieren zu erklären sein, sowie auch, daß bei einer gewissen Mächtigkeit der gefällten Schicht die Blasenbildung unvermeidlich auftritt.

Versuche von Haber.

Haber hat diese Untersuchungen mit großer Genauigkeit an einer aus der Druckerei für Wertpapiere der Österreich-ungarischen Bank in Wien herrührenden Platte ebenfalls durchgeführt. Er fand, daß das aus dem Kleinschen Bade (je $^1/_2$ mol. Magnesiumsulfat und Eisenvitriol im Liter!) bei einer Kathodenstromdichte von 0,25 Amp./qdm auf einer einseitig lackierten Kupferfläche ausgeschiedene Eisen tadellos war. So wie dies zuerst von Lenz gefunden, konstatierte auch Haber das Krümmen des Niederschlages zur Anode und verwendete einen Kupferzylinder, welcher in einem als Anode dienenden Eisenrohr aufgehängt war. Bei dieser Anordnung, bei welcher jede folgende Niederschlagsschicht einen Zylindermantel von größerem Radius als die vorangehende darstellte, zeigte sich nach Haber die Tendenz zum Reißen in wesentlich stärkerem Maße.

Erst als der Zylinder in regelmäßige Rotation gesetzt wurde, wuchs das Eisen bis zu 0,15 mm Dicke bei einer Stromdichte von

0,4—0,42 Amp./qdm, ohne abzublättern. Haber behauptet, daß diese günstige Einwirkung der Bewegung darin begründet sei, daß die Verarmung an Eisen in der Grenzschicht an der Kathode aufgehalten wird. Haber schreibt weiter:

„Ich habe einige Versuche gemacht, mit intermittierendem Strom Eisen zu fällen. Ich ging dabei von der Anschauung aus, daß das wasserstoffreiche niedergeschlagene Eisen einer relativ langsam ablaufenden Strukturveränderung unterliegt, welche die Zugspannungen in den Niederschlägen bedingt. Es schien möglich, auch mit relativ hohen Stromdichten kohärente Niederschläge zu erzeugen, wenn der Strom jeweils nach Abscheidung einer dünnen Eisenhaut vorübergehend unterbrochen und diesem Niederschlage Zeit gewährt wurde, seine Verwandlung zu absolvieren. Diese Versuche wurden indessen anderer Arbeiten wegen abgebrochen, ehe sie zu einem Resultate geführt hatten."

Die Elektrolyte, welche von den verschiedenen Autoren zur Erzielung von Eisenniederschlägen vorgeschlagen wurden, zählen nach hunderten. Vergleiche:

Hicks und O'Shea, Z. f. E. II, 406;
Hiorns, Z. f. E. II, 648;
Krämer, Chem. Zentralblatt 1861, 273;
Smith-Ebeling, Elektrochem. Analyse 1895 usw.

und die eingangs erwähnten Handbücher über Galvanoplastik und Galvanostegie.

Elektrolyt der Firma E. Merck in Darmstadt 1900.

Der Firma E. Merck[1]) in Darmstadt wurde ein D.R.P. auf ein Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von reinem Eisen aus Eisenchlorür erteilt.

Merck fand, daß man zu tadellosen Eisenniederschlägen gelangen kann, wenn man auf die gleichzeitige Erfüllung dreier Bedingungen sein Augenmerk richtet:

1. rasche und kräftige Bewegung der Laugen oder der Kathode,
2. Einhaltung erhöhter Temperatur und
3. Anwendung von Eisenchlorür allein.

Merck sagt in seiner Patentbeschreibung: „Die Anwendung von Eisenchlorür findet sich schon im Jahre 1861 erwähnt als kurze Notiz Krämers (Chem. Zentralblatt 1861, pag. 273); davon aber, daß aus einer solchen Lösung beliebig dicke Niederschläge abgeschieden werden können, ohne daß sich dabei der Elektrolyt in seiner Zusammensetzung ändert und ohne daß Diaphragmen angewendet

---

[1]) D. R. P. Nr. 126 839 vom 2. Dezember 1900.

werden müssen, welche Spannung und Stromkosten wesentlich erhöhen würden, war nichts bekannt". Nach Merck zeigte es sich, daß man, um dauernd gute Eisenabscheidung zu erhalten, die Lösung frei von Oxydsalzen des Eisens halten muß, und daß sich diese Bedingungen nur in einer Lösung von Eisenchlorür auf die Dauer einhalten lassen. Der Grund sei der, daß nur in Eisenchlorürlösungen alle ausgeschiedenen Anionen zur Auflösung der Anode verwendet werden, während z. B. in Ferrosulfatlösungen ein Teil der $\overline{SO_4}$-Ionen den Elektrolyten oxydiert, so daß hier eine dauernde Eisenabscheidung bei einigermaßen erheblicher Stromdichte nicht ohne Diaphragma möglich ist. Eine Platte von 2 mm Dicke sei in zwei Tagen herzustellen.

Als Beispiel führt Merck an:

Beispiel.

In ein Elektrolysiergefäß, welches Anoden aus Eisen und eine bewegliche Kathode aus geeignetem Metall oder auch eine feststehende Kathode und eine entsprechende Rühr- oder Kreislaufvorrichtung für den Elektrolyten enthält, wird eine Lösung von 100 kg Eisenchlorür in 100 kg Wasser eingefüllt. Man erwärmt nun den Elektrolyten auf ungefähr 70°, setzt die mechanischen Vorrichtungen in Bewegung und leitet sodann einen Strom von 3—4 Amp./qdm Kathodenfläche ein. Sowie der Niederschlag die gewünschte Dicke erreicht hat, wird er mitsamt der Kathode rasch aus dem Bade entfernt und nach dem Ablösen der ersteren gewaschen und getrocknet.

Patentanspruch.

Patentanspruch: Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von reinem Eisen aus Eisenchlorür, dadurch gekennzeichnet, daß man eine heiße Lösung von Eisenchlorür unter Bewegung des Elektrolyten oder der Kathode der Einwirkung des elektrischen Stromes unterwirft.

Schichtenbildung im Elektrolyteisen.

Ebenso wie bei der Nickelgalvanoplastik fand Verfasser, daß sich bei Unterbrechungen der Elektrolyse besonders in warmer Lösung jedesmal eine neue Schicht bildet, welche auf der darunter befindlichen nicht haftet. Beim Abheben solcher Eisenniederschläge, die mehrmals unterbrochen wurden, spaltet sich der Niederschlag in ebenso viele Schichten, als Unterbrechungen stattgefunden hatten. Der Vorschlag Langbeins[1]), die Elektrolyse im erwärmten Elektrolyten zeitweilig zu unterbrechen, kann daher vom Verfasser nicht gutgeheißen werden. Wenn Klein die Stahlniederschläge (die er im

[1]) Dr. Georg Langbein, Handbuch der elektrolytischen (galvanischen) Niederschläge, V. Auflage, 1903, pag. 582.

kalten Elektrolyten erzeugte!) zeitweilig aus dem Bade nahm und mit einem kräftigen Wasserstrahl behandelte, um die anhaftenden Gasblasen zu entfernen, so geschah dies wohl mit der Absicht, den Niederschlag tunlichst glatt, d. h. ohne Warzen zu erhalten, weil durch die anhaftenden Gasblasen Unebenheiten und die bekannten Warzen mit nach oben gekehrter Spitze entstehen. Der Wasserstoffocklusion kann man hingegen nur dadurch entgegenarbeiten, daß man solche Bedingungen schafft, bei denen eine Entladung von Wasserstoffionen ausgeschlossen ist.

Das Kleinsche Eisenbad.

Das älteste Stahlgalvanoplastikbad ist bekanntlich das von Klein im Jahre 1860 in der Expedition zur Anfertigung russischer Staatspapiere in St. Petersburg angewandte Bad, welches aus einer Lösung von gleichen Teilen

Eisenvitriol und Bittersalz

besteht. Die Lösung wird auf ein spez. Gewicht von 1,05 gebracht, was annähernd einer 10prozentigen Lösung dieses Gemisches entspricht. Klein hält sein Bad dadurch vollkommen neutral und frei von Wasserstoffionen, daß er in Leinwandbeutelchen kohlensaure Magnesia einhängt. Wie aber Verfasser bei einem kürzlichen Besuche in dem genannten Institute erfahren hat, ist man heute von dem Kleinschen Bade abgegangen, da der Niederschlag wohl weich und biegsam, aber nicht von der gewünschten Härte war, weshalb man zu einem anderen(?) Elektrolyten übergegangen ist, der harte Eisenniederschläge liefern soll.

Edelmetallgalvanoplastik.

Anwendung der Edelmetallgalvanoplastik.

Arbeiten in Silber- und Goldgalvanoplastik sind zwar nur selten zu finden, in den letzten Jahren aber nimmt diese Produktion stetig zu und heute gibt es viele Silberwarenfabriken, welche Vasen aus Silber oder Figuren galvanoplastisch erzeugen. Die Goldgalvanoplastik wird außer zur Reproduktion von Münzen in nicht unbedeutendem Maßstabe in der Zahntechnik zur Erzeugung der Gaumen und Zahnplatten angewendet.

Formen für die Edelmetallgalvanoplastik.

Die Herstellung der Formen aus Wachs ist nicht zulässig, weil dieses von den cyankalischen Gold- und Silberlösungen angegriffen wird, wodurch naturgemäß die Feinheiten der Prägungen verloren gehen und auch das Bad leiden muß. Reine Guttapercha hingegen kann man ohne weiteres verwenden. Die Formen für Silbergalvanoplastik werden bloß graphitiert, Formen mit tiefen Stellen werden vor dem Einhängen noch mit reinem absoluten Alkohol übergossen, damit Löcher, die durch anhaftende Luftblasen ent-

stehen können, vermieden werden. Für die Konstanz der Zusammensetzung des Bades, bezw. zur Reinhaltung des Elektrolyten sind aber Metallformen, welche von der cyankalischen Flüssigkeit nicht angegriffen werden, am vorteilhaftesten. Auch das Belegen von gewöhnlichen Formen mit Folien von Blei, Silber oder Gold hat sich sehr gut bewährt.

Flache Objekte mit geringen Erhebungen formt man in Blei, Zinn oder Darcetmetall ab; auf solche Formen schlägt sich das Edelmetall direkt nieder, ohne zu haften, der Niederschlag ist also leicht wieder abnehmbar.

Silbergalvanoplastikbad.

Für die Galvanoplastik in Silber wird folgende Lösung verwendet:

1 l Wasser,
50 g Feinsilber als Cyansilber,
150 „ Cyankalium.

Stromverhältnisse.

Die Stromverhältnisse sind hierbei folgende:

Stromdichte Amp./qdm	Badspannung bei 15 cm Elektrodenentfernung Volts	Änderung der Badspannung für je 5 cm Änderung der Elektrodenentfernung Volts
0,2	0,168	0,055
0,3	0,268	0,088
0,4	0,358	0,119
0,5	0,446	0,149

Badtemperatur: 15—20° C,
Konzentration: 11,5° Bé,
spez. Badwiderstand: 0,595 Ohm,
Temperaturkoëffizient: 0,0128,
Stromausbeute: 100 %.

Arbeitsweise.

Als Anoden werden ausschließlich Feinsilberbleche von 1—5 mm Stärke verwendet, die mit Silberstreifen versehen sind. Das Einhängen mit Platindrähten ist unzweckmäßig. Die Anoden müssen, wenn das Bad richtig zusammengesetzt ist, ein mattweißes Aussehen haben. Werden die Anoden schwarz, dann ist für die angewandte Stromdichte der Gehalt an freiem Cyankalium zu gering. Man achte darauf, daß das Bad in der ursprünglichen Konzentration, besonders aber bei dem normalen Metallgehalt bleibe. Man hat dafür zu sorgen, daß stets Schichten mit genügendem Silbergehalt in der Nähe der Kathoden sich befinden und wenn auch bereits ein Bad mit hohem Silbergehalt verwendet wurde, so ist

die Anbringung einer der später beschriebenen Rührvorrichtungen angezeigt.

Man arbeitet im allgemeinen mit Stromdichten von 0,3 Amp. Der Niederschlag bildet sich ziemlich rasch, wie aus nachstehender Tabelle zu ersehen ist.

Amp./qdm	Niederschlag in 10 Stunden mm	1 mm braucht Stunden	Gewicht eines qdm Niederschlages in 10 Stunden Gramm
0,2	0,077	130	8,05
0,3	0,115	87	12,10
0,4	0,153	65,5	16,10
0,5	0,192	52	20,10

Die fertigen Niederschläge pflegt man auszuglühen, um dem bekannten Übelstande des Vergilbens des Silbers vorzubeugen, man kratzt schließlich blank, eventuell versilbert man noch kurz, um einen brillanteren Effekt zu erhalten.

Gold-galvano-plastik.

Für die Goldgalvanoplastik hat sich folgender Elektrolyt als am besten geeignet erwiesen:

1 l Wasser,
30 g Feingold als Chlorgold,
100 „ Cyankalium 100 %.

Strom-verhältnisse.

Man arbeitet mit einer Badspannung von 0,5 Volt (bei 15 cm Elektrodenentfernung).

Die Stromdichte beträgt bei Verwendung von Goldanoden, deren Fläche annähernd der der Kathodenfläche gleich ist, 0,1 Ampère.

Die Änderung der Badspannung für je 5 cm Änderung der Elektrodenentfernung beträgt 0,05 Volt.

Badtemperatur: 15—20° C,
Konzentration: 11° Bé,
spez. Badwiderstand: 0,71 Ohm,
Temperaturkoëffizient: 0,0132,
Stromausbeute: 99 %.

Theoretische Niederschlagsmenge pro 1 Amp.-Stunde: 3,68 g.

Bezüglich des Dickenwachstums des Goldniederschlages führe ich folgende Zahlen an:

Bei der angegebenen Stromdichte von 0,1 Amp./qdm ist der Niederschlag in 10 Stunden 0,0192 mm dick, braucht daher, um eine Stärke von 1 mm zu erreichen, rund 521 Stunden.

Arbeits-weise.

Die Formen werden selbstverständlich nur so weit leitend gemacht, als der Goldniederschlag reichen soll, um mit dem kostbaren

Metall zu sparen. Zu diesem Zwecke überpinselt man mit Hilfe eines feinen Marderhaarpinsels sorgfältig diejenigen Partien der Form mit Kollodium, welche keinen Niederschlag erhalten sollen. Als Formmaterial können die für die Silbergalvanoplastik angeführten Substanzen, sowie die dort angeführten Methoden zur Abformung dienen. Eigentümlich ist die Tatsache, daß sich anodisch bedeutend mehr Gold löst, als dem Faradayschen Gesetz entspricht und man muß aus diesem Grunde zeitweilig mit Platinanoden arbeiten, um die Lösung auf dem normalen Goldgehalt zu erhalten.

IV. Erscheinungen bei der Abscheidung dickerer Metallniederschläge.

Solange sich die Methoden der Metallfällung darauf beschränken, nur Niederschlagsdicken von Bruchteilen eines Millimeters herzustellen, geht das Dickenwachstum der Niederschläge auf der ganzen Kathode (annähernd glatte Flächen vorausgesetzt) ziemlich gleichmäßig von statten. Werden aber die Niederschläge zu größerer Stärke getrieben, so tritt die Wirkung der vom Verfasser als Stromlinienstreuung bezeichneten ungleichen Stromteilung ein und die Metallfällung erleidet eine mit zunehmender Stärke des Niederschlages sichtbarer werdende Störung der Gleichmäßigkeit.

Stromlinien.

Der Übergang des Stromes, den wir uns durch „Stromlinien", ähnlich den magnetischen Kraftlinien vorstellen müssen, geht nur dann in einem homogenen Felde vor sich, wenn die Stromlinien durch die Elektroden (deren Größe und Anordnung), sowie durch die Begrenzung des in allen Schichten gleich gut leitenden Elektrolyten seitens der Gefäßwände in solcher Weise geschieht, daß die Elektrodenränder mit den Gefäßwänden zusammenfallen.

Blende-Verfahren der Württembergischen Metallwarenfabrik.

Es wurde bereits im Jahre 1893 der Direktion der Württembergischen Metallwarenfabrik[1]) ein Blendeverfahren patentiert, welches darauf beruht, daß im Bade (es handelt sich hierbei um starke Silberauflagen auf Eßbestecken!) zwischen Kathoden und Anoden Platten aus isolierenden Stoffen, wie Glas u. ä. angebracht werden, die geeignete Ausschnitte besitzen, welche den Stromlinien den Zutritt zu den von den Platten gedeckten Partien der Kathoden

---

[1]) D. R. P. 76975 vom 30. Juli 1893.

erschweren und dadurch eine höhere Stromliniendichte (analog der magnetischen Induktion im Eisen = Kraftliniendichte) auf den freibleibenden, den Ausschnitten gegenüberliegenden Kathodenpartien verursachen.

Solche Platten möchte Verfasser als „Blenden“ oder Stromlinienschirme bezeichnen. Wird z. B. die Öffnung einer derartigen Blende kreisrund gemacht, dann bilden die Stromlinien annähernd ein Rotationsparaboloïd[1]) in der Lösung zwischen den Elektroden.

Mehr als die Verschiedenheit der Stromlinienverteilung bei profilierten Objekten, wenn diese allseitig überzogen werden sollen, macht sich die Stromlinienstreuung dann geltend, wenn es sich darum handelt, größere Dicken von Niederschlägen auf Wachs- oder Guttaperchamatrizen oder sonst einen Nichtleiter, welcher nur teilweise leitend gemacht wurde, herzustellen. Dann finden wir die sogenannten Randknospen, die mitunter so stark werden können, daß sie fast den ganzen Badstrom für sich beanspruchen und für die eigentliche Niederschlagsfläche fast nichts mehr übrig bleibt. Die Folge davon ist, daß dann das Dickenwachstum der Fläche hinter der Berechnung zurückbleibt.

Diese Stromlinienstreuung tritt in jedem Bade auf, in dem einen mehr, in dem anderen weniger. Vor allem ist die angewandte Stromdichte für die Bildung der Randknospen maßgebend. Wird die Bildung der Randknospen oder der Knospen überhaupt von vornherein durch Anwendung von normalen Stromdichten hintangehalten, so geht gewöhnlich die Elektrolyse glatt von statten und es wird möglich, vorausgesetzt, daß der Elektrolyt frei von festen Verunreinigungen, wie Metallstaub und dergleichen, gehalten wird, Platten bis zu mehreren Millimetern Dicke herzustellen, ohne daß sich unliebsame Knospenbildungen zeigen würden. Werden tiefere Formen, wie dies z. B. bei der Herstellung von Schriftgußmatern der Fall ist, mit höheren Stromdichten bearbeitet, dann muß die Elektrodenentfernung um so größer gewählt werden, je größer die angewandte Stromdichte ist.

Bei zu kleinen Elektrodenentfernungen, bezw. zu hoher Stromdichte setzen die Flächenpartien, namentlich Ecken (auch innerhalb der größeren Flächen), welche näher zur Anode liegen, sofort stärker an, es bilden sich dann dort zuerst knollige Verstärkungen und schließlich wachsen sie zu tendritischen Metallknospen aus. Durch energische Bewegung des Elektrolyten kann man diesen Tendriten-

---

[1]) Siehe Monographie über angew. Elektrochemie Bd. V, pag. 35.

bildungen allerdings etwas entgegenarbeiten, aber ganz zu umgehen sind sie bei höheren Stromdichten niemals.

Ursachen der Knospenbildungen an elektrolytischen Metallniederschlägen.

Die Ursache dieser eigenartigen Gebilde liegt wohl in Folgendem: Infolge der Verarmung an Metall in der Nähe solcher Kathodenstellen, welche zufolge ihrer exponierten Lage eine größere Stromlinienzahl erhalten, bilden sich Flüssigkeitskanäle mit anderer Leitfähigkeit. Durch die Hüblschen Versuche erhellt nun (und dies ist nicht nur für Kupfer, sondern allgemein anwendbar), daß die Metallfällung an solchen Stellen, welche metallärmer sind, eine andere Struktur des Niederschlages erhalten. Die sich zuerst bildende kleine Knospe findet in axialer Richtung ihres Wachstumes wenig Metallsalz, daher bekommt sie nur von den Seiten her Strom und wächst daher centrisch an, bis sich die Lösungsschicht vorne wieder mit Metall ergänzt hat. Nun tritt wieder die exponierte Lage in den Vordergrund, die kleine Elektrodentfernung kommt abermals zur Geltung, die Knospe bekommt wieder einen Zuwachs in axialer Richtung. So wechseln die Verdünnungen in zentrischer und axialer Richtung ab und umgekehrt das Wachstum des Knospengebildes. Bei bewegtem Elektrolyten muß dieses Balancieren begreiflicherweise weniger fühlbar werden und wir finden dann die Knospen mehr gerundet, während sie bei ruhigem Bade spießig ausfallen.

Es ist nicht zu leugnen, daß die elektrolytischen Metallfällungen eine gewisse Ähnlichkeit mit der Krystallisation von Salzen haben. Der Übergang vom flüssigen Zustand in den festen erfolgt gewiß stets unter Bildung von Kristallen und da die Kristalle bevor sie sich aus einer Salzlösung abscheiden um so schöner und größer ausgebildet sind je langsamer sie von statten geht, so ist der Vergleich der Kristallbildung mit der Natur der elektrolytischen Metallflläung in diesem Punkte sehr berechtigt, denn man kann deutliches kristallinisches Gefüge der Niederschläge beobachten, wenn mit kleiner Kathodenstromdichte gearbeitet wird. Unter dem Mikroskop sind die Bruchstellen um so feinkörniger zu sehen, je höher die angewandte Stromdichte war, also je plötzlicher der Übergang vom Ionen in den Metallzustand war.

Nach einem Bericht von C. F. Burgeß und C. Hambueden in der „Elektrotechn. Industrie“ ist nun eine genauere Untersuchung der hierbei wirksamen Verhältnisse nicht nur von Interesse, sondern auch von größter praktischer Bedeutung, da es ja in der industriellen Praxis stets darauf ankommt, derartige verzweigte Bildungen zu vermeiden und vielmehr einen gleichmäßigen, dichten

Niederschlag zu erzielen. Die Faktoren, die man zu diesem Zwecke in geeigneter Weise regulieren muß, sind: Chemische Zusammensetzung, Konzentration und Temperatur der Lösung, Stromdichte und Zirkulation.

Was zunächst die chemische Zusammensetzung, den wichtigsten dieser Faktoren, anbelangt, so ist es ja bekannt, daß der Niederschlag eines Metalles verschiedenartig ausfällt, je nachdem es sich um die Lösung eines Nitrats, Sulfats, Chlorids oder anderen Salzes des betreffenden Metalles handelt. Auch kann man durch geeignete Zusätze häufig den Charakter des Niederschlages beeinflussen. So kann man z. B. durch Hinzufügung von Aluminiumsulfat zu Zinksulfat die Qualität des Zinkniederschlages ganz bedeutend verbessern. Eine ähnliche Wirkung läßt sich durch Hinzufügung einer ganz kleinen Menge Gelatine zu einer Nickelplattierungslösung erreichen. Allerdings gibt es bisher nur wenige Leitmotive, nach denen man sich bei der Wahl dieses Zusatzes richten könnte. Man möchte annehmen, daß die Lösung selbst, entsprechend dem sich ausscheidenden Niederschlage, eine bestimmte physikalische Struktur besitzt, am ehesten wohl einen zellenartigen Bau. Auch scheint alles darauf hinzudeuten, daß die Viskosität und Oberflächenspannung der Lösung zu der Güte des Niederschlages in irgend welcher Beziehung steht. Eine interessante Beobachtung hat in dieser Richtung auch kürzlich C. J. Zimmermann gemacht. Derselbe hat festgestellt, daß, je nachdem eine Zinksulfatlösung durch Auflösen von Kristallen von Zinksulfat in Wasser oder aber durch Auflösen von reinem Zink in verdünnter Schwefelsäure bei sonst gleichen Bedingungen hergestellt war, der Zinkniederschlag ganz erheblich verschieden war. Ähnliche Beobachtungen sind auch an Eisensulfatlösungen angestellt worden. Auch Kochen und darauffolgendes Abkühlen der Lösung auf Zimmertemperatur kann den Charakter des Niederschlags ganz bedeutend beeinflussen.

Die Wirkung der Konzentration, der Temperatur und der Stromdichte ist sorgfältiger untersucht worden als die der chemischen und physikalischen Natur der Lösung. Bei dem Niederschlagen von Metallen ist es nicht nur von Wichtigkeit, daß der Überzug fest und gleichförmig ist und daß die Metallteilchen untereinander gut zusammenhängen, auch zwischen diesen Teilchen und den zu überziehenden Metallflächen muß gute Adhäsion stattfinden. Zu diesem Zwecke ist natürlich größte Sauberkeit der Oberflächen erforderlich; auch von der Natur der beiden Metalle hängt das gute Gelingen in gewissem Grade ab.

Der Umstand, daß gewisse Metallkombinationen für einander größere Affinität besitzen als andere, wie sich dies bei der Darstellung von Metalllegierungen zeigt, scheint sich auch in der größeren oder geringeren Adhäsion des Metallniederschlages an dem damit überzogenen Metall zu äußern. Vielfach begegnet man sogar der Ansicht, daß das feste Haften durch die Bildung einer wirklichen Metalllegierung an der Grenzfläche der beiden Metalle bedingt wird eine Ansicht, die durch mikroskopische Untersuchung gewisser Niederschläge bekräftigt wird. Jedoch glauben C. F. Burgeß und C. Hambueden nicht, daß man diese Legierungen als eine allgemeine Erscheinung ansehen dürfe; einmal nämlich sind viele Fälle guten Adhärierens bekannt, wo eine solche sich nicht nachweisen läßt, und ferner werden manche Niederschläge mit der Zeit loser, während das Haften im Gegenteil immer fester werden müßte, wenn wirklich eine Legierung vorläge, die ja immer weiter fortschreiten müßte. Die Molekularattraktion zwischen Metall und Lösung kann auch durch Zufügung gewisser löslicher Substanzen erhöht werden. Wenn man z. B. Aluminium in eine Kupferchloridlösung taucht, so ist der so erhaltene Niederschlag von Kupfer sehr wenig adhärierend; nimmt man aber eine alkoholische Lösung derselben Kupferverbindung, so bekommt man einen sehr festen Überzug. Weitere Untersuchungen in dieser Richtung würden wohl zur Aufstellung von leitenden Prinzipien für die Wahl von Plattierungslösungen führen.

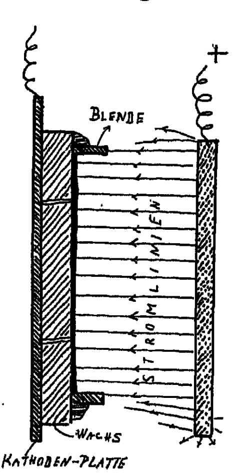


Fig. 16.

Ein homogenes Stromlinienfeld kann man sich nun dadurch schaffen, daß man, wie dies in Fig. 16 gezeichnet ist, die Ränder durch aufgestellte Streifen aus Isolirmaterial abblendet und die Rand- und Streuungsstromlinien zwingt, sich in paralleler Richtung innerhalb der Umrahmung zusammenzudrängen.

Stromlinienstreuung in der Richtung der Stromlinien.

Zu den angeführten Erscheinungen gesellt sich nun noch der Umstand, daß die Stromverteilung in der Richtung der Stromlinien für das Arbeiten in der Tiefe maßgebend ist. Diese Stromverteilung hängt ab von der Elektrodenentfernung, der Stromdichte, dem spez. Badwiderstand und der Differenz des Kathodenpotentials des Metallsalzkations und des Kations des Leitsalzes.

Es ist z. B. auffallend, daß saure Metall-Lösungen schlechter in die Tiefe arbeiten (streuen) als neutrale oder alkalische, bezw. cyankalische und die Annahme lag nahe, den Wasserstoffionen eine bestimmte Modifikation in der Metallauscheidung zuzuschreiben. Die Ansicht des Verfassers geht dahin, die Größe der Entladepotentialdifferenz an dem betreffenden Kathodenmaterial als Maß für diese Stromlinienverteilung anzusehen. Ist p_x' das Entladepotential der abzuscheidenden Metall-Ionen, p_x'' das der Leitsalzkationen, so ist die in Frage kommende Differenz

$$\triangle p_x = p_x'' - p_x'.$$

Ist der Badwiderstand der Lösung W und die zur Überwindung Ohmschen Widerstandes nötige Potentialdifferenz p_0, so streut die Lösung auf eine solche Strecke in der Stromlinienrichtung, welche der Differenz der Kationen-Entladepotertiale gleichkommt. Es besteht der Gleichgewichtszustand:

$$\triangle p_x = i \cdot W = p_0$$

und die gestreuten Stromlinien auf einem bestimmten Flächenstück der Kathode, für die ich den Totalwert i einführe, ist

$$i = \frac{\triangle p_x}{W} = \frac{p_x'' - p_x'}{W},$$

nachdem sich der Badwiderstand W aus der Elektrodenentfernung l in Dezimetern und dem spezifischen Badwiderstand W_S in Ohm berechnen läßt mit

$$W = \frac{W_S \cdot l}{q},$$

worin q der Leitungsquerschnitt in Quadratdezimetern ist, so ist die an jedem einzelnen Flächenstück jeweilige Stromliniendichte

$$\frac{i}{q} = SD = \frac{\triangle p_x}{W \cdot q} = \frac{\triangle p_x}{l \cdot W_S},$$

d. h. es entfallen umsomehr gestreute Stromlinien auf ein in der Richtung der Stromlinien von anderen Kathodenpartien weiter entfernteres Flächenstück der Kathode, je größer die Differenz der Kationen-Entladepotentiale ist, je kleiner das Verhältnis der Elektrodenentfernungen (bezogen auf das den Anoden entferntere Flächenstück und die den Anoden nächstliegenden Partien der Kathode) und je kleiner der spez. Badwiderstand ist. Nachdem aber das Verhältnis der in Frage kommenden Elektrodenentfernungen nicht nach Belieben ins Unendliche getrieben werden kann (man müßte zu große Bassins verwenden!), so hat man in der Art der Ionisierung, sowie in der Größe des spezifischen Badwiderstandes ein Mittel, diese Zusammensetzung derart voraus festzusetzen, daß

der Elektrolyt bestimmten an ihn gestellten Anforderungen entspricht.

Um die Zeit t zu berechnen, welche nötig ist, um einen Metallniederschlag von bestimmter Stärke auf der Matrize zu erhalten, dient die nachstehende Methode. Es gelten in den nachstehenden Formeln folgende Bezeichnungen:

Das Dickenwachstum der elektrolytischen Metallniederschläge.

G = Gewicht des abgeschiedenen Metalls in Gramm.
Ae = elektrochemisches Äquivalent des Metalls, bezogen auf Ampèrestunden.
t = Expositionszeit in Stunden.
s = spezifisches Gewicht des niedergeschlagenen Metalls.
O = Oberfläche der Form, bezw. Matrize.
D = Dicke der Schicht des Niederschlages in Millimetern.
σ = Stromausbeute in Prozenten der theoretischen Niederschlagsmenge.

Es berechnet sich das in einer bestimmten Zeit t bei einer Stromstärke i erzielbare Gewicht an niedergeschlagenem Metall zu

$$G = Ae \cdot i \cdot t \frac{\sigma}{100}$$

und die dabei erhaltene Niederschlagsdicke auf der Kathode von der Oberfläche O qdm ist

$$D = \frac{Ae \cdot i \cdot t \cdot \sigma}{s \cdot O \cdot 1000} \text{ mm} = \frac{Ae \cdot \mathrm{ND}_{100} \cdot t \cdot \sigma}{s \cdot 1000} \text{ mm}.$$

Will man die Zeitdauer berechnen (in Stunden), welche nötig ist, um bei einer Stromstärke von i Amp. in der Zeit t eine Dicke des Niederschlages von D mm zu erhalten, so gilt die aus obiger Formel errechenbare Gleichung

$$t = \frac{D \cdot s \cdot 1000}{Ae \cdot \mathrm{ND}_{100} \cdot \sigma} \text{ Stunden.}$$

Es ist hierbei für das Verhältnis

$$\frac{i}{O} = \mathrm{ND}_{100} \text{ (Stromdichte)}$$

eingesetzt worden.

Für den Fall, daß die Stromstärke zu berechnen ist, die man anzuwenden hat, um in einer bestimmten Zeit t die gewünschte Dicke des Niederschlages zu erhalten, benutzt man die Formel:

$$i = \frac{D \cdot s \cdot O \cdot 1000}{Ae \cdot t \cdot \sigma} \text{ Ampère.}$$

Die bei den verschiedenen Bädern zu erteilende Badspannung ist von folgenden Faktoren abhängig:

1. vom spezifischen Badwiderstand, in der Technik allgemein als der Widerstand eines Flüssigkeitswürfels von 1 dm Seitenlänge definiert;
2. von der Größe der elektromotorischen Gegenkraft im Bade, welche durch Polarisation hervorgerufen wird.

Bezeichnet man daher mit

$W_S =$ spezifischer Badwiderstand bei 18° C;
q = Kathodenfläche in Quadratdezimetern;
l = Elektrodenentfernung in dm,

dann ist der in die Berechnung einzusetzende Badwiderstand

$$W_B = \frac{W_S \cdot l}{q}.$$

Ist ferner die ins Bad geschickte Stromstärke i, so ist, um diese Stromstärke durch den Badwiderstand W_B zu treiben, an und für sich eine Spannungsdifferenz

$$E = i \cdot W_B = \frac{i \cdot W_S \cdot l}{q} \text{ Volt}$$

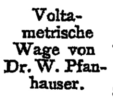
aufzuwenden, oder für $\frac{i}{q} = \mathrm{ND}_{100}$ die Stromdichte eingesetzt, ergibt für E die Formel:

$$E = \mathrm{ND}_{100} \cdot l \cdot W_S.$$

Tritt in einem Elektrolyten Polarisation e ein, so ist (diese variiert mit der Stromdichte!) die Badspannung E um diesen Betrag zu erhöhen, daher

$$E = \mathrm{ND}_{100} \cdot l \cdot W_S + e.$$

Zur Ermittlung der metallausscheidenden Badstromstärke bedient man sich bei Kupfer-, Nickel- und Eisengalvanoplastikbädern eines vor das Bad geschalteten Ampèremessers. Es kommen in jedem Betriebe Schwankungen am stromliefernden Generator vor und aus diesem Grunde ist es klar, daß man von der Niederschlagsberechnung auf Grund der Angabe des Ampèremessers und der angewandten Expositionszeit keine allzu große Genauigkeit verlangen kann.



Volta-metrische Wage von Dr. W. Pfanhauser.

Für Edelmetallgalvanoplastik hat Verfasser daher einen Kontrollapparat konstruiert, dem er den Namen voltametrische Wage[1]) gegeben hat.

---

[1]) D. R. P. Nr. 120843. Z. f. E. VII, pag. 923, 976, 1070 und Wilh. Pfanhauser, Elektroplattierung, Galvanoplastik und Metallpolierung IV. Aufl. 1900, pag. 444 ff.; vgl. auch Z. f. E. IX, pag. 668, 860, 923, 983.

Die alten Methoden der Gewichtsbestimmungen von Metallniederschlägen, vor allem der starken Silber- und Goldniederschläge, wie solche in der Silbergalvanoplastik usw. vorkommen, waren teilweise ungenau, teils wieder zu umständlich, andrerseits litten die verwendeten Instrumente stark infolge der erforderlichen ungünstigen Verwendungsart.

Die voltametrische Wage beruht darauf, daß ein Kupfervoltameter, dessen Kathoden auf dem Wagebalken aufgehängt sind, mit dem Arbeitsbad hintereinander geschaltet wird. Die Berechnung der aufzulegenden Vergleichsgewichte geschieht nach dem Faradayschen Gesetz mit Berücksichtigung des Auftriebes des abgeschiedenen Kupfers. Die Tabellen für die Berechnung sind später angegeben.

Dieser Apparat vereinigt alle Vorzüge in sich, welche man von einem derartigen technischen Apparate verlangen kann. Die voltametrische Wage arbeitet automatisch, ist nicht an den Aufstellungsort der Bäder gebunden, kann selbst mehrere Meter weit davon entfernt sein, ohne dadurch auch nur im geringsten an seiner Genauigkeit einzubüßen.

Dadurch, daß die voltametrische Wage wie ein Meßinstrument, wie ein Ampèremesser vor das Bad geschaltet wird, ohne daß es nötig wäre, die Ware selbst, sowie deren Aufhängevorrichtung am messenden Wagebalken zu befestigen, läßt es begreiflich erscheinen, daß der Wagebalken weniger belastet ist, der Apparat dadurch an Genauigkeit gewinnt und kleinere Dimensionen erhält. Außerdem ist eine höhere Lebensdauer des Apparates dadurch gewährleistet, daß von vornherein auf die schädlichen Einwirkungen, wie Ausdünstungen von Bädern usw., Rücksicht genommen wurde, indem die Schneiden in Achat ruhen und die Kontakte durch Quecksilber vermittelt werden. Die Ware braucht behufs Wägung nicht erst aus dem Bade genommen zu werden, denn eine Wägung der Ware selbst ist gänzlich überflüssig, da nur der Metallniederschlag, welchen die Ware erhalten soll, gemessen wird, und die *Stromzufuhr zum betreffenden Bade sofort unterbrochen wird, sobald die verlangte Menge an Edelmetall, wie beispielsweise Silber, im betreffenden Bade ausgeschieden ist.* Die zur Wage gehörige elektrische Klingel kündigt gleichzeitig den Schluß der Niederschlagsarbeit an.

Die voltametrische Wage ist vorerst für die Silber- und Goldgalvanoplastik bestimmt, wo das kalkulatorische Moment vor allem maßgebend ist, doch ist das Instrument auch für jeden anderen

Metallniederschlag, schließlich für alle elektrolytischen Arbeiten, sei es im Laboratorium oder im technischen Großbetriebe anzuwenden, wo es sich darum handelt, eine elektrolytische Reaktion nach einer bestimmten Anzahl von Ampèrestunden zu unterbrechen.

Aufstellung des Instrumentes.

Die Wage kann entweder in unmittelbarer Nähe des Bades aufgestellt werden, am besten auf einem Konsol über dem Badebehälter an der Wand oder in größeren Betrieben, wo ein eigenes Wagenzimmer vorhanden ist oder eingerichtet wird, auf einem Tische. Im letzteren Falle werden die Badleitungen entsprechender Stärke zu den Wagen und zurück zu den betreffenden Bädern gelegt und jede Wage ist mit der Nummer des Bades zu versehen, dessen Registrierung sie über hat. Die Wage soll plan aufgestellt sein und mittels Libelle und der Stellschraube am Grundbrett der Wage wird die horizontale Einstellung bewirkt. Die zur Wage gehörige Klingel wird entweder in nächster Nähe des betreffenden Bades oder bei der Wage montiert.

Einschaltung des Instrumentes.

Die Einschaltung des Instrumentes erfolgt nach dem Schema von Fig. 17.

Die starken Hauptverbindungen zwischen den Hauptleitungen, dem Badstromregulator, dem Bade und der Wage sind mit Kabeln oder Kupferschienen auszuführen und diese so stark zu nehmen, daß für je 1 Ampère Stromstärke ca. 1 mm Leitungsquerschnitt entfällt. Die Klingel *G* ist mit 1 mm isoliertem Kupferdraht gemäß dem Schaltungsschema anzuschließen. Hierzu dienen die beiden mit *G* bezeichneten Klemmen am Brette der Wage.

Von der dritten Klemme *W* ist ein Draht von mindestens 2 mm Durchmesser direkt zur Warenstange zu führen.

Inbetriebsetzung der Wage.

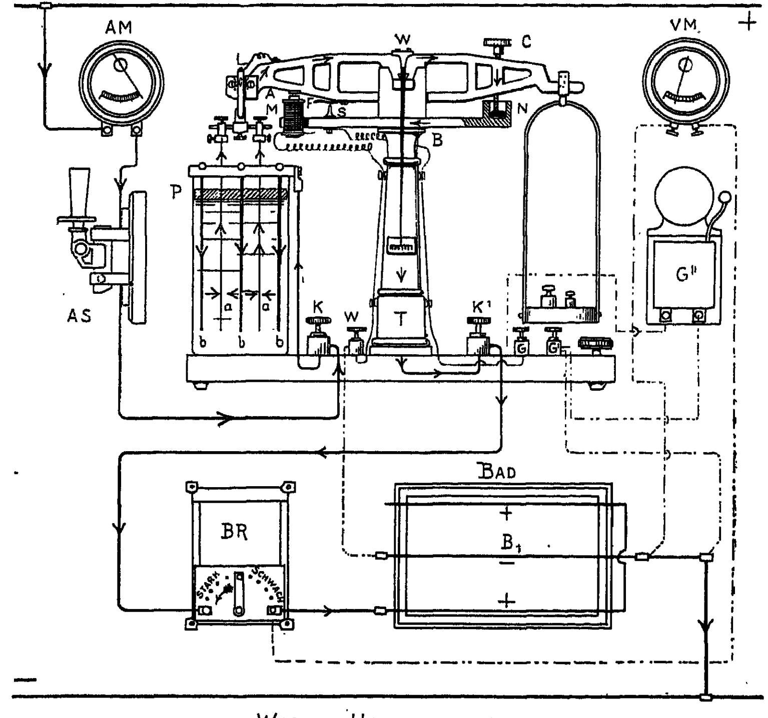
Um die Wage in Betrieb zu setzen, ist zuerst bei normaler Schaltung der Regulator auf den leeren Kontaktknopf (rechts) zu stellen und der in die Badleitung zu legende Ausschalter *AS* auszuschalten. Hierauf wird der Glastrog der Wage mit einer Lösung von

1 l Wasser,
200 g Kupfervitriol, krist.,
50 „ Schwefelsäure,
20 „ Alkohol absol.

so weit gefüllt, daß man noch eine ca. 1 cm hohe Schicht Paraffinöl darüber schichten kann, ohne daß die Befestigungsschrauben der Kathodenplatten *a* die Oberfläche der Paraffinschicht berühren. (Von der Kupferlösung halte man stets ca. 10 l vorrätig!) Der Glastrog

ist so zu stellen, daß die zwei Kathodenplatten *a* im Glastrog von den drei Anodenplatten überall gleich weit abstehen und an der Glaswand nicht streifen. Der Quecksilbernapf *N* wird nun bis zu $^3/_4$ seiner Höhe mit ganz reinem Quecksilber gefüllt und auch in den Napf *L* an der linken Balkenschneide so viel Quecksilber gegossen, daß dieses den Einschnitt und die Schneide der Aufhänge-





WAREN HAUPTLEITUNG.

Fig. 17.

vorrichtung bespült. Bei Wägungen von kleinen Silbermengen kann dieser Quecksilberkontakt weggelassen werden und geschieht dann der Stromübergang von der Kathodenaufhängung zum Wagebalken durch das kleine Verbindungskabel.

Man bringt jetzt den Wagebalken, noch immer bei gänzlich ausgeschaltetem Stromkreis, in die Nullstellung, indem man den Zeiger, der zu diesem Zwecke schon stärker ausgebildet ist, mit der linken Hand erfaßt und den Wagebalken so weit nach links senkt, daß die Kontaktfeder *F* auf dem Anschlagstift *S* gerade sanft anliegt. Man kontrolliert jetzt die Richtigkeit der Einstellung, indem

man den Stromkreis schließt und es muß bei der Nullstellung des Zeigers gerade die Klingel ertönen und der Wagebalken vom Elektromagneten M angezogen werden. Durch leises Abdrücken der Feder F vom Kontaktstift S läßt der Magnet den Anker A sofort wieder los. Man hüte sich davor, den Elektromagnet durch Herabdrücken der rechten Balkenseite gewaltsam außer Wirkung bringen zu wollen, weil dadurch die Wage verrissen wird und leiden muß. Es ist darauf zu achten, daß die Berührung der Feder F und des Stiftes S in dem Augenblicke erfolgt, als der Zeiger Z die Nullstellung erreicht, eventuell ist der Stift S dementsprechend zu verstellen.

Mit der rechten Hand schraubt man hierauf, während man mit der linken den Zeiger in der Nullstellung festhält, die Stellschraube C so, daß ihre Spitze bei der Nullstellung des Wagebalkens genau die Quecksilberoberfläche des Napfes N berührt. Nun wird die Wage austariert, wobei selbstredend der Zeiger loszulassen ist und man legt dann so viel Gewicht auf die Wageschale dazu, als aus der nachstehenden Tabelle der zu erreichenden Silberniederschlagsmenge äquivalent ist.

Wenn im ganzen Bad ausgeschieden werden sollen	müssen nach Tarierung auf der Wageschale aufgelegt werden
Gramm Silber	Gramm Gewicht
1	0,262
2	0,524
3	0,786
4	1,048
5	1,309
10	2,619
20	5,228
30	7,856
40	10,477
50	13,093
100	26,186

Durch Addition der einzelnen Zahlen der Tabelle lassen sich alle anderen in der Tabelle nicht angegebenen Werte finden; so kann man z. B. das Gewicht, welches nach der Tarierung auf der Wageschale aufzulegen ist, um 45 g Silber auf den im Bade hängenden Waren niederzuschlagen, in der Weise ermitteln, daß man die entsprechenden Zahlen für 40 g Silber und 5 g Silber addiert. Nun kann der Prozeß beginnen, und um Strom in das Bad zu

Wenn ausgeschieden werden sollen Gramm Gold	müssen nach Tarierung auf der Wagschale aufgelegt werden Gramm Gewichte	
	bei Verwendung von Goldbädern mit dem elekt.-chem. Äqu. = 3,68	bei Verwendung von Goldbädern mit dem elekt.-chem. Äqu. = 2,433
1	0,286	0,429
2	0,572	0,858
3	0,946	1,286
4	1,143	1,715
5	1,430	2,143
10	2,859	4,290
20	5,719	8,575
30	9,465	12,862
40	11,437	17,155
50	15,300	21,450
100	28,590	42,900

schicken, schließt man den Ausschalter und reguliert mittels des Badstromregulators die normale vorgeschriebene Badspannung ein. Es schlägt sich jetzt bereits Silber im Bade nieder. Der eingeschaltete Ampèremesser zeigt die Badstromstärke an.

Ist die gewünschte Gewichtsmenge Silber ausgeschieden, dann senkt sich der Wagebalken nach links, bis endlich die Feder *F* am Anschlagstifte *S* Kontakt bekommt. Dadurch wird der Nebenschluß-Stromkreis geschlossen; es fließt Strom durch die Magnetbewicklung und der Eisenkern des Magneten *M* zieht den Anker *A*, der am Wagebalken befestigt ist, an und hebt so energisch und plötzlich den Kontaktstift *C* aus dem Quecksilbernapfe *N* und der Badstromkreis ist unterbrochen. Gleichzeitig ertönt das Glockensignal, die Niederschlagsarbeit ist vollendet. Sobald der Hebel des Badstromregulators auf den Leer-Kontaktknopf (ganz rechts!) gestellt wird, verstummt das Signal und durch das Ausschalten des Ausschalters hört die Wirkung des Magneten auf, die Ware wird aus dem Bad genommen und die Einstellung erfolgt von neuem. Bemerkt sei, daß jetzt die Wage bereits austariert und für die folgende Wägung bloß das aus der Tabelle zu entnehmende Gewicht zu dem von früher auf der Wageschale liegenden hinzuzufügen ist. (Eventuell die sinngemäße Summierung der früheren und der neu hinzuzulegenden Gewichte vornehmen!)

Instandhaltung der Wage.

Es ist vor allem darauf zu achten, daß vor jeder neuen Einstellung die Lage der Stellschraube *C* in bezug auf die Quecksilberoberfläche des Napfes *N* nach Vorschrift geregelt werde.

Das Quecksilber im Napfe N oxydiert leicht bei dem Stromunterbrechungsfunken und ist öfters die Oberfläche zu reinigen; am besten ist es, man ersetzt das Quecksilber durch frisches und filtriert das alte durch ein Papierfilter, dessen Spitze mit einer feinen Nadelspitze durchstochen wurde. Auch kann man etwas Paraffinöl auf das Quecksilber im Napfe N gießen, um die Oxydation zu vermindern.

Die Anodenplatten b nehmen mit der Zeit ab, die Kathodenplatten a werden stärker. Es ist daher zu empfehlen, die Platten von Zeit zu Zeit gegeneinander zu vertauschen. Sollten sich an den Kathodenplatten größere Knospen gebildet haben, so sind diese, um Kurzschlüsse oder selbst Reibungen an der Gefäßwand zu vermeiden, zu entfernen. Wenn die Lösung im Glastrog der Wage nach einiger Zeit trübe geworden ist, so ersetzt man sie durch neue Lösung und filtriert die alte Lösung in die Flasche mit der Reservelösung.

Die Kupferaufhängestangen und der vernickelte Kontaktrahmen am Glastrog sind von Zeit zu Zeit zu reinigen, um den Anlauf zu entfernen und zu verhüten, daß zwischen den Anodenstangen und dem Rahmen Übergangswiderstände entstehen.

Die voltametrische Wage von Dr. Heinrich Paweck und Dr. Walter Burstyn.

Dr. Heinrich Paweck und Dr. Walter Burstyn[1]) haben nach anderem Prinzip ein Instrument konstruiert, bei welchem sie den Zweck verfolgten, die Schneiden von der Stromleitung auszuschalten. Die Wage ist folgender Art (Fig. 18) konstruiert:

Die eine Schneide s des Wagebalkens einer gewöhnlichen Wage trägt an Stelle der Wagschale einen Stab T, an welchen die negative Kupferplatte Cu_1 gehängt wird; ihr gegenüber steht im Kupferbade der voltametrischen Zelle die fixe Kupferplatte Cu_2. Zur Weiterleitung des elektrischen Stromes von der Wage dient ein Kupfer- oder Nickelstift K, der in den feststehenden vernickelten Quecksilbernapf n eintaucht. Außerdem trägt der Stab T einen Platinkontakt, welcher der ebenfalls mit Platin versehenen Kontaktschraube c gegenübersteht, dieselbe aber erst in der Gleichgewichtslage der Wage berührt.

Der Elektromagnet M (von ca. 3 cm Spulendurchmesser) trägt zwei Wicklungen, w_1 und w_2, deren magnetisierende Wirkungen sich aufheben, wenn beide vom Strom durchflossen werden.

Der Anker a des Elektromagnets vermittelt im angezogenen Zustande den Kontakt zwischen den Stromschlußfedern f_1 und f_2, welche ihn vom Magnet abzureißen streben.

---

[1]) Elektrochemische Zeitschrift 1902 (wörtlich).

Die Wirkung der Einrichtung ist folgende: + und — sind die Pole der Batterie oder elektrischen Maschine; der Hauptstrom fließt von + über f_1, den Anker a, welchen man bei Beginn der Arbeit an die Federn andrückt, worauf er sofort vom Elektromagnet bleibend festgehalten wird, über f_2, durch das galvanische Bad B, die voltametrische Zelle, über T, K und n nach —.

Der Anker a wird, solange das Bad in Tätigkeit sein soll und die auf die zweite, in der Zeichnung nicht ersichtliche, Wageschale aufgelegten Gewichte schwerer sind als der Niederschlag auf der negativen Kupferplatte Cu_1 der voltametrischen Zelle, vom Magnet angezogen gehalten, da nur durch w_1 (von + über den Anker durch w_1 nach —) Strom fließt.

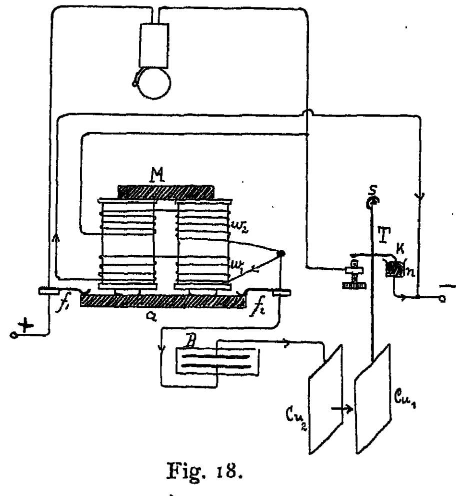


Fig. 18.

Sowie die Gleichgewichtslage der Wage erreicht ist, findet Berührung der Platinkontakte bei p statt, es fließt jetzt auch durch w_2 Strom, der Elektromagnet läßt a los und der ganze Strom ist momentan bei f_1, f_2 unterbrochen, solange, bis man z. B. durch Hinzulegen von Gewichten auf der einen Wageschale die Platinkontakte wieder voneinander entfernt und den Anker, der an einem Hebel oder an einer Kette befestigt ist, wieder andrückt.

Durch die Berührung der Platinkontakte wird gleichzeitig ein besonderer Stromweg über die elektrische Glocke G geschlossen, der, wie aus der Schaltung ersichtlich, im Gegensatz zu den anderen Stromwegen durch das Abfallen des Ankers nicht unterbrochen wird, so daß die Glocke dann dauernd läutet.

Zur Vermeidung der lästigen Effloreszenz der Kupfervitriollösung im Voltameter überschichten wir dieselbe mit einer geringen Menge Paraffinöl.

Bewegungsvorrichtungen.



Wie aus dem folgenden klar wird, empfiehlt es sich, die Elektrolyte, in welchem stärkere Niederschläge erzeugt werden sollen, zu bewegen, um

1. eine gleichmäßige Konzentration in der Lösung zu bewirken;

2. eine Temperaturdifferenz in den einzelnen Schichten zu vermeiden und
3. um in der Nähe der Kathode stets metallreiche Schichten zu haben und die Knospenbildung zu verringern.

Wie bereits bekannt, verarmt die Lösung um die Kathode um so rascher an Metallionen, je höher die angewendete Stromdichte ist; der schlechte Einfluß zu geringer Metallionen-Konzentration ist aber bekannt und schon aus diesem Grunde ist die Zuführung neuer hochkonzentrierter Lösungspartien durch kräftige Bewegung des Elektrolyten oder der Kathode erwünscht.

Die Verarmung der ihres Metallgehaltes zum Teil entzogenen Lösungen macht sich auch durch Schlierenbildung und eine sanfte Bewegung der Lösung nach aufwärts geltend. Die verdünnte Lösung sammelt sich daher an der Oberfläche der Flüssigkeit und es ist klar, daß diese Schicht infolge des geringeren Salzgehaltes eine andere (kleinere) Leitfähigkeit besitzen muß, als z. B. die mittleren normalen oder die am Boden des Badtroges befindlichen konzentrierteren Schichten. Durch Bewegung des Elektrolyten werden solche Differenzen ausgeglichen und auch eine gleichmäßige Stromverteilung auf der ganzen Kathodenfläche (von anderen Erscheinungen abgesehen) erzielt. Mitunter beobachtet man an Kathoden auch eine streifige Metallabscheidung. Diese wird durch die Schlieren verursacht, indem in solche, hauptsächlich von Punkten höherer Stromdichte ausgehenden Schlieren, konzentrierte Lösung eindiffundiert, wodurch eine erhöhte Metallausscheidung dort stattfindet, wo sich die konzentrierten Schichten (Streifen) befinden. Man findet so wellenförmig ausgebreitete Metallablagerungen, die auch sehr brüchig sind und sich in der Richtung der Streifenbildung zerbrechen lassen.

Infolge der Joulewärme treten Verschiebungen im Leitvermögen auf, weil die wärmeren Schichten, also diejenigen, wo das Produkt

$$i^2 \cdot W$$

entweder durch Vergrößerung der Stromdichte oder infolge Erhöhung des Widerstandes durch Verringerung der Konzentration größer als an den übrigen geworden ist, ein anderes Leitvermögen besitzen und außerdem solche Schichten eine nach aufwärts gerichtete Bewegung einschlagen. Daß bei höheren Stromdichten durch Bewegung des Elektrolyten oder der Kathoden die Knospenbildung verringert wird, haben wir bereits gesehen und verweise ich auf diese Auseinandersetzung in dem betreffenden Abschnitt.

So nützlich sich aus dem Gesagten eine kräftige Bewegung des Elektrolyten erweist, so gefährlich kann diese werden, wenn der Elektrolyt nicht konstant rein erhalten wird, d. h. frei von festen Bestandteilen, welche bei der Bewegung oder Wallung der Flüssigkeit aufgewühlt werden, an den zumeist etwas rauhen Kathoden haften bleiben und nun sofort Anlaß geben, daß entweder durch Einschließen (Inkrustation) der anhaftenden metallischen Bestandteile Knospen entstehen, welche oft die ganze Niederschlagsfläche ausfüllen und die Ursache zu verästelten Niederschlägen sind. Weiters tritt die Möglichkeit ein, daß, falls nichtleitende Bestandteile Gelegenheit finden, sich an die Kathode anzusetzen, um diese Teile herum kraterförmige Vertiefungen entstehen, die auch dann fortwachsen und die Niederschlagsfläche unegal erscheinen lassen, wenn das anlaßgebende Objekt durch die Bewegung des Elektrolyten wieder abgestoßen wurde, um sich an anderer Stelle wieder festzusetzen und eventuell die gleiche Erscheinung zu veranlassen.

Darmstädter will zur Erzielung glatter und glänzender Niederschläge mit Erfolg ein Verfahren angewendet haben, welches darauf beruht, in die Lösung feste Substanzen, wie Sand, Holzmehl oder aber Fettemulsionen (letzteres liefert wohl glänzende, aber brüchige Niederschläge) zu bringen und diese Materiale mit der Lösung in Bewegung zu setzen. Der Prozeß kann aber nach dem Vorhergesagten wohl kaum von praktischer Bedeutung sein, wenn es sich darum handelt, dickere Niederschläge zu erzeugen.

Die Methoden, die Bewegung der Lösungen und den dadurch erzielten Schichtenaustausch zu bewerkstelligen, sind verschieden.

Zirkulation des Elektrolyten.

Die älteste, den Kupferaffinerieanlagen entnommene Methode ist, die einzelnen Badbehälter treppenförmig aufzustellen und mittels einer Membranpumpe von einem tiefliegenden Sammelbassin aus den Elektrolyten in ein Ablaufbassin zu heben, von welchem aus der Elektrolyt in die oberste Wanne und durch ein Überfallrohr in die treppenförmig angeordneten tieferen Bassins abfließt. Die Vorrichtung filtriert gleichzeitig die Lösung, indem sich im Sammelbassin die Verunreinigungen absetzen können und wenn das Saugrohr der Membranpumpe oberhalb der Verunreinigungen angelegt wird, gelangt bloß reiner Elektrolyt in die Elektrolysierbottiche. Die Zwischenschaltung von Filterpressen kann die Filtration noch sicherer gestalten.

Diese Art der Bewegung durch Zirkulation kann nur dann mit Vorteil angewendet werden, wenn mehrere Bassins aufgestellt sind. Für einzelne Badtröge hingegen und überall dort, wo bau-

liche Adaptierungen für die treppenförmige Anordnung nicht durchführbar oder nicht erwünscht sind, empfiehlt es sich, zu einer der folgenden Methoden zu greifen.

Bewegung des Elektrolyten durch mechanische Rührvorrichtung.

Man kann auch rein mechanische Konstruktionen am Badbehälter, wie z. B. durch mittels Exzenter angetriebene Glasstäbe, mit Erfolg ausführen und erforderlichen Falles mehrere Bäder durch eine und dieselbe Transmissionswelle betreiben. Solche Rührvorrichtungen sind z. B. in der Druckerei für Wertpapiere der Österreich-ungar. Bank in Wien in Betrieb.

Eine mechanische Rührvorrichtung, wie diese z. B. im k. k. Militär-geographischen Institut in Wien in Betrieb ist, zeigt Fig. 19.[1])

Die Bewegung des Bades geschieht durch die pendelnden Stäbe *s s*. Die Stäbe sind auf der den Bädern entlang laufenden Welle *w* befestigt, welche durch das Hebelwerk *h h* in oszillierende Bewegung versetzt wird. Der Antrieb der Bewegungsvorrichtung erfolgt durch die eine mit dem Hebelwerke in Verbindung stehende Seilscheibe. Der Antriebsmotor macht 160 Touren und weil die Rührstäbe bloß 10 Oszillationen per Minute ausführen sollen, wurde eine 16fache Übersetzung vom Schwungrad zur Antriebsscheibe eingeschaltet. Die Stäbe sind aus 15 mm starkem Glas hergestellt und sind mittels T-förmiger Rohrstücke auf der Welle verschiebbar befestigt.

Die pendelnden Glasstäbe sind zwischen Anoden und Behälterwand angebracht, damit die von den Anoden abfallenden Unreinheiten nicht in der Lösungsschicht zwischen den Elektroden aufgewirbelt werden.

Kräftiger als die eben beschriebene Rührvorrichtung arbeitet der von Hübl konstruierte Doppelrührer Fig. 20.

Der zweite Stab befindet sich auf der entgegengesetzten Behälterseite und die beiden Stäbe arbeiten derart, daß der eine Stab dann am höchsten steht, wenn der andere seine tiefste Lage erreicht hat. Die Stäbe rühren zwischen den Elektrolyten und gehen knapp aneinander vorbei.

Die Firma Gebr. Borchers[2]) hat eine sehr sinnreiche Einrichtung vorgeschlagen, um durch Einblasen von Luft eine Lösungsbewegung hervorzurufen, welche sanft und dennoch energisch wirkt, ohne daß abgefallener Anodenschlamm aufgewühlt würde. Die gewiß äußerst sinnreiche Einrichtung ist meines Wissens in der Galvanoplastik nicht verwendet worden, dürfte aber sehr vorteilhaft auch hierbei Verwendung finden.

---

[1]) Vgl. Volkmer, Betrieb der Galvanoplastik pag. 90, Fig. 35.

[2]) Vgl. Dr. W. Borchers, Elektro-Metallurgie. III. Aufl. 1902, pag. 220 ff.

Borchers beschreibt diese Vorrichtung wie folgt:

Es ist im Elektrolysierbottich ein weites Bleirohr angebracht, das genau vom Flüssigkeitsspiegel aus bis mitten unter den Schlammteller führt. In dieses Bleirohr ist ein unten in eine feine Spitze endigendes Glasrohr eingeführt. Letzteres wird durch einen Stöpsel in einer die Mündung des Rohres überdachenden Bleihaube gehalten und kann leicht gehoben und gesenkt werden. Durch dieses

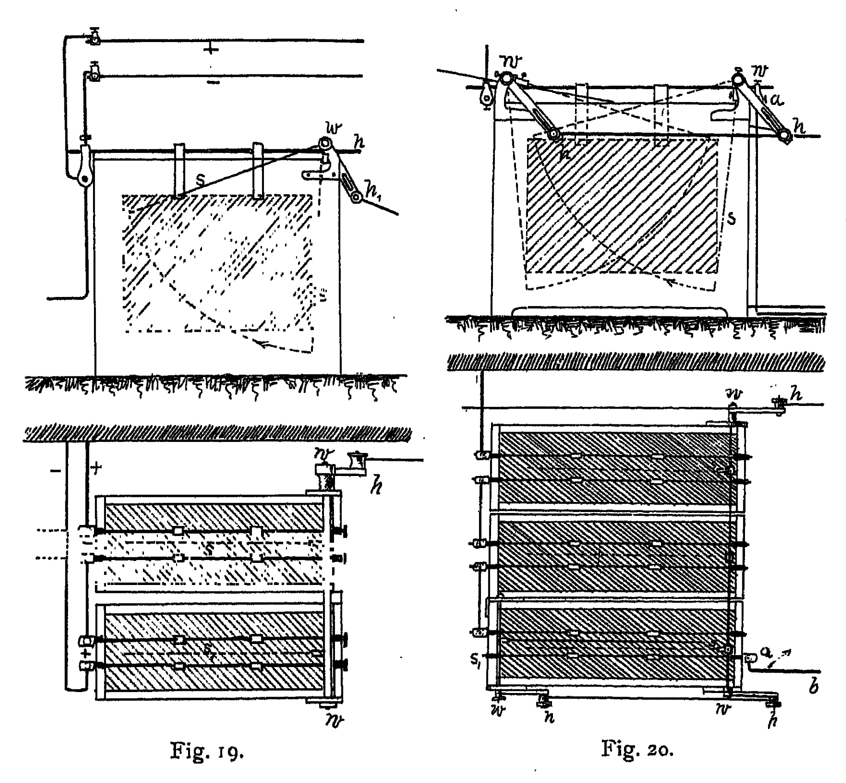


Fig. 19. Fig. 20.

Glasrohr wird die Preßluft in die im Rohre befindliche Flüssigkeit eingeführt. Da das Glasrohr in eine feine Spitze ausgezogen ist, zerstäubt der Luftstrom in feine Luftbläschen, wodurch der Elektrolyt spezifisch leichter wird und im Bleirohre steigt, über den Rand fließt und sich oben im Bottich verteilt. Gleichzeitig dringt unten an der Mündung des Rohres Flüssigkeit nach und so entsteht eine konstante, sanfte Bewegung in der ganzen Flüssigkeit.

Bewegen der Lösung durch Einblasen von Luft.

Das direkte Einleiten von Luft hat sich in der Schnell-Kupfergalvanoplastik sehr gut bewährt, weil die Lösung dadurch weit mehr als durch irgend eine andere Methode in Wallung kommt. Allerdings bewirkt der Luftsauerstoff in Verbindung mit der Schwefel-

säure eine rein chemische Lösung des Anodenmaterials, sowohl beim Kupfer wie beim Nickel und bringt es mit sich, daß der Säuregehalt von Zeit zu Zeit ergänzt werden muß, wodurch sich der Metallgehalt in der Lösung erhöht. Bei der Nickelgalvanoplastik hat man, wie dies dort bereits dargetan wurde, den Luftstrom von den Kathoden fernzuhalten, weil dort das abgeschiedene Nickel glänzend und brüchig werden würde. Am besten leitet man in solchen Fällen den Luftstrom an der Wand des Bottichs entlang durch mit feinen Löchern versehene Bleischlangen ein und verwendet zur Erzeugung der Preßluft einen gewöhnlichen Luftkompressor mit zwischengeschaltetem Windkessel und Ölfänger, um ein Einbringen von Schmieröl in den Elektrolyten zu vermeiden.

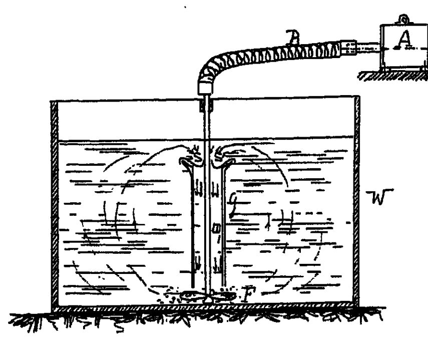


Fig. 21.

Eine sehr hübsche Bewegungsvorrichtung, welche gleichzeitig den Elektrolyten innerhalb des Bades filtriert, wurde vom technischen Direktor der Firma J. Gasterstädt in Wien, dem Herrn Kirschner konstruiert. Diese Vorrichtung ist in dem genannten Etablissement für elektrochemische Metallplattierung seit längerer Zeit mit sehr gutem Erfolge in Betrieb und folgendermaßen (Fig. 21) aufgebaut:

Im Elektrolysierbottich *W* ist ein weites Glasrohr oder Bleirohr *G* eingesetzt und mit Haltern an der Gefäßwand derart festgehalten, daß die an der Welle *w* befestigten Schraubenflügel *F* zwischen der unteren Rohrmündung und dem Gefäßboden frei laufen können. Die Antriebswelle w_1 ist durch die biegsame Welle *B* mit einem Elektromotor *A* verbunden und wird durch letzteren in rasche Rotation versetzt. Die Tourenzahl beträgt ca. 800—1000 pro Minute. Je rascher die Flügel laufen, desto energischer ist begreiflicherweise die Wirkung. Am oberen Rande des Rohres *G* ist aus feinem Gazestoff ein Filter *S* angebracht: sobald die Flügel rotieren, saugen sie Lösung oben in das Rohr ein, indem unten die Lösung kräftig gegen den Gefäßboden geschleudert und in kreisförmige Bewegung versetzt wird. Die festen Verunreinigungen des Bades werden beim Durchsaugen durch das Filter *S* in diesem zurückgehalten und der Elektrolyt unausgesetzt filtriert. Diese Vorrichtung wird daher überall dort vorteilhaft anzuwenden sein, wo man besonderes Gewicht auf reine Niederschlagsflächen (Rück-

seite) legt. Tatsächlich findet man die Lösung schon nach kurzer Tätigkeit der Vorrichtung vollkommen filtriert und klar.

Amerikanische Badbewegungsvorrichtung.

Nach amerikanischen Vorschlägen wird zwischen Anoden und Kathoden ein aus Kupferstangen (besser ist wohl ein Gestänge aus nichtleitendem Material!) gebildeter Rahmen vermittelst eines Exzenters in der Lösung auf- und abbewegt. Die Kupferstangen werden mit Isolierband umwickelt und überdies mit Asphaltlack gestrichen, damit sie keinen Mittelleiter zwischen den Elektroden abgeben und eventuell durch anodisches Lösen frühzeitig zerstört werden.

Werden zwei oder mehr Kathodenreihen in einem Bade angeordnet, so pflegt man nach amerikanischem Muster die Auf- und Abwärtsbewegung der zwei bezw. drei usw. Kupferstangenrahmen derart durchzuführen, daß der Exzenter nicht alle Rahmen gleichzeitig hebt oder senkt, sondern zyklisch fortschreitend, indem die betreffenden Antriebsstangen auf zwei oder mehreren Exzenterscheiben in gleichen Abständen voneinander angeordnet werden. Die Vorrichtung macht pro Minute ca. 30—35 Touren, das heißt, jeder Rahmen wird in der Minute 30—35mal gehoben.

V. Die Anoden für die galvanoplastischen Prozesse.

Wahl des Anodenmaterials.

Es braucht wohl erst nicht erörtert zu werden, daß man, um sich eine möglichst lange Konstanz der Badzusammensetzung zu sichern, nur reines Anodenmaterial verwenden soll. Da in der Galvanotechnik fast niemals unlösliche Anoden in Anwendung sind, so kommen nur Anoden aus ganz reinem Niederschlagsmetall in Betracht. Allgemein gilt, daß man Anoden aus solchem Material zu verwenden hat, welche nach Möglichkeit (bei normalen Anodenstromdichten) den Metallgehalt des Elektrolyten genau in dem Maße zu ergänzen imstande sind, in welchem solches kathodisch zur Abscheidung gelangte. Gewalztes Metall ist durchwegs homogener und verträgt nur kleinere Stromdichten, während z. B. gegossenes Metall oder elektrolytisch dargestelltes infolge seiner größeren Oberfläche und der lockeren Struktur anodisch leichter gelöst wird und daher auch höhere Stromdichten an der Anode zuläßt. Dagegen bieten gewalzte Anoden den Vorteil, daß sie weniger Metallschlamm beim Auflösen geben als die kristallinischen Gußanoden. Die elektrolytisch hergestellten Anodenplatten, speziell das Elektrolytkupfer,

stehen zwischen den gewalzten und den gegossenen Anoden. Beim Nickel hingegen sind die Elektrolytplatten fast den Walzanoden gleichzustellen, bezüglich der Bildung von Anodenschlamm hingegen den Gußanoden in bezug auf Löslichkeit gleichwertig.

Speziell über Kupferanoden, sowie über deren Verhalten während der Elektrolyse verdienen die Arbeiten von Hübl, Foerster, Max Herzog von Leuchtenberg, sowie Kicks Erwähnung und muß ich mich darauf beschränken, auf diese Arbeiten, sowie auf meine Monographie über angewandte Elektrochemie Band V: „Die Herstellung von Metallgegenständen auf elektrolytischem Wege und die Elektrogravure" pag. 22 ff. zu verweisen.

Die Arbeiten besprechen das Verhalten des Anodenkupfers und die Zusammensetzung des Anodenschlammes sowohl bei Verwendung von unreinem wie reinem Anodenmaterial.

Einhüllen der Anoden.

Wichtig für uns in der Galvanoplastik ist die Vorsichtsmaßregel, den von den Anoden jeder Art stammenden Anodenschlamm durch geeignete Umhüllungen aus der Lösung fernzuhalten. In sauren Kupferplastikbädern sind hierzu bloß solche Stoffe zuzulassen, welche genügend durchlässig sind, damit nicht innerhalb der Umhüllung die Lösung zu hoch konzentriert werde und durch Auskristallisieren von Salzen den Stromübergang behindert. Das Material für die Umhüllungen kann um so dichter genommen werden, je löslicher das betreffende Metallsalz ist, so zwar, daß z. B. bei warmen Nickelsulfatbädern Pergamentpapier noch genügend durchlässig ist, während in Kupferplastikbädern, die bei normaler Temperatur arbeiten, nur Flanell oder ein ähnliches, nicht appretiertes Gewebe verwendbar ist. Eisenanoden können auch in kalter Lösung mit Pergamentpapier umhüllt werden, wenn nicht mit zu hoher Stromdichte gearbeitet wird, andernfalls oxydiert die Lösung sehr leicht und sprengt die Umhüllung infolge Auskristallisierens von Salz und Ausfällung basischer Verbindungen.

Je höher die angewandte Stromdichte bei galvanoplastischen Vorgängen ist, um so mehr Metallschlamm bildet sich an den Anoden und es muß für jedes Anodenmaterial bei der angewendeten Stromdichte und Temperatur dasjenige Material ausfindig gemacht werden, welches bei genügender Durchlässigkeit noch die erforderliche Dichte besitzt, um die Unreinheiten zurückzuhalten.

Anodenträger für galvanische Bäder von Dr. M. Kugel und Karl Steinweg.

Mit den bisher angewendeten Anoden ist es nach Dr. M. Kugel und Karl Steinweg[1]) nicht möglich, galvanoplastische Niederschläge

[1]) D. R. P. Nr. 113871 vom 22. November 1899.

gleichmäßiger Stärke oder an bestimmten Stellen verstärkt auf unregelmäßig geformten Gegenständen zu erzeugen, sofern als Anodenmaterial das im Handel als Blechschnitzel, Granalien, Würfel oder irgend welcher Form vorkommende Rohmaterial benutzt werden soll. Für unregelmäßig geformte Gegenstände sind flache Anoden oder in flache Anodenkästen eingepackte Rohmaterialanoden ungeeignet, wenn man einen gleichmäßig starken Niederschlag oder an bestimmten Stellen nach Wunsch eine Verstärkung des Niederschlages erzeugen will, besonders wenn diese von der Anode weiter entfernt sind, als die benachbarten, welche den normalen Niederschlag erhalten sollen. Um dies jedoch zu bewirken, d. h. um einen gleichmäßigen oder an bestimmten Stellen verstärkten Niederschlag auf unregelmäßig geformten Gegenständen zu erzielen, wurde für gewöhnlich die Anode entsprechend der Form der Kathodenoberfläche gegossen oder sonstwie mechanisch hergestellt. Solche Anoden haben aber den Nachteil, daß ihre Herstellung wesentlich teurer kommt und ihre Benutzung nur für kurze oder zu mindest begrenzte Zeit stattfinden kann. Soll z. B. der Niederschlag an einer bestimmten Stelle stärker hergestellt werden, so muß dieser Stelle gegenüber die Anode vorspringen. Ein solcher Anodenvorsprung wird naturgemäß durch den Strom mehr als die benachbarten entfernteren Stellen angegriffen. Der Vorsprung verflacht und mit dieser Verflachung verringert sich auch die zu erzielende Wirkung.

Durch die Anodenform, welche Kugel und Steinweg patentiert wurde, werden begreiflicherweise diese angegebenen Nachteile vermieden.

Konstruktion.

Diese Anode besteht aus einem dünnen Hohlkörper aus widerstandsfähigem Material, welches entsprechend der Oberfläche des galvanoplastisch darzustellenden Gegenstandes gestaltet ist und dessen nach der Kathode zu liegende Flächen durchlocht, bezw. gitter- oder rostartig durchbrochen sind. Der so gebildete Hohlkörper wird mit dem Rohmaterial gefüllt, welches vermöge seiner losen Verteilung, seinem Verbrauch entsprechend nachzurücken imstande ist.

Auf diese Weise wird stets ein gleichbleibender Abstand zwischen der Kathode und dem wirksamen Anodenmaterial während der ganzen Operation gesichert und folglich auch die Stärke des Niederschlages an den einzelnen Stellen genau nach Erfordernis geregelt.

Dabei wird gleichzeitig die Verwendung des billigsten, weil beliebig geformten Rohmateriales ermöglicht. Z. B. ist in der Fig. 22 ein vertikaler Durchschnitt in der besonderen Form gezeigt, welche

die Ausführung solcher Anoden veranschaulichen soll. *W* ist die mit dem Elektrolyten gefüllte Wanne, *f* zeigt die Kathode, bezw. den auf der der Anode zugekehrten Fläche zu überziehenden Gegenstand, bei welchem die zu überziehende Seite mit stärkeren Linien kenntlich gemacht ist. *a* zeigt den Hohlkörper für das aufzunehmende Anodenmaterial, dessen Wandung auf der stromabgebenden Seite durchlöchert ist und der entsprechend der Kathodenoberfläche so geformt ist, daß der Abstand *e* von letzterer überall annähernd gleich ist. *gg* bezeichnen die Metallschnitzel, welche sich in dem Anodenkörper befinden. *bb* sind Blechstreifen, welche zur Ableitung des Stromes dienen und die innerhalb der Metallschnitzel liegen. Diese Streifen bestehen zweckmäßig aus dem gleichen Metall wie die Füllung des Anodenkörpers, da sie, inmitten der Granalien befindlich, vom Strome nicht wesentlich angegriffen werden. Es kann immer wieder derselbe Mantel benutzt werden, wenn der gleiche Gegenstand erzeugt werden soll. Die Anwendung einer solchen Anode ermöglicht ferner, den Elektrodenabstand sehr klein zu wählen und damit an Strom und Kraft zu sparen. In manchen Fällen empfiehlt es sich, an Stelle eines einzigen zusammenhängenden Anodenkörpers mehrere kleinere anzuwenden, um sie der Form des zu überziehenden Gegenstandes in einfacher Weise anzupassen.

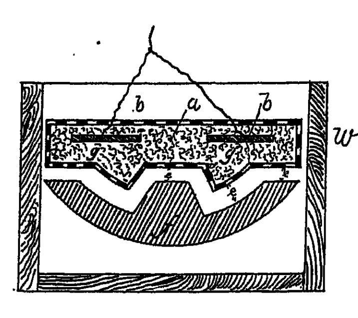


Fig. 22.

Material für den Anodenkasten.

Der Anodenkasten kann entweder aus einem gegen den Elektrolyten indifferenten Isolierstoff, z. B. Hartgummi, Glas und dergl. bestehen oder aber aus einem beliebigen Metall, sofern dasselbe vom Strom nicht angegriffen wird.

Patentanspruch.

Der Patentanspruch lautet: Anodenträger mit durchbrochenen Wandungen für galvanische Bäder, in welchem Metallstückchen irgend welcher Form und in beliebiger Lage lose eingebettet liegen, so daß gemäß des Verbrauches ein stetes Nachrutschen des Metalls stattfinden kann, dadurch gekennzeichnet, daß der Träger aus einem der Form der Kathodenoberfläche entsprechenden Hohlkörper gebildet wird, wodurch der Abstand von der zu überziehenden Kathodenfläche an allen Stellen nahezu gleich und hinreichend klein gemacht werden kann, um einen gleichmäßig starken Niederschlag auf der Kathodenfläche zu erzielen.

VI. Einrichtungen und Apparate für den Betrieb mit galvanoplastischen Bädern.

Der Zellenapparat und seine Wirkung.

Der älteste Apparat für die Erzeugung von galvanoplastischen Kupferniederschlägen ist der Zellenapparat. Er stellt ein großes Daniell-Element dar, welches anstatt der Kupferelektrode die graphitierten Matrizen besitzt. Die Spannung der Kette

$$Cu \mid Cu\,SO_4 \mid H_2\,SO_4 \mid Zn$$

ist bekanntlich 1,08 Volt und ist nach dem Vorhergesagten klar, daß diese Spannung für die Kupferlösung gerade passend ist und

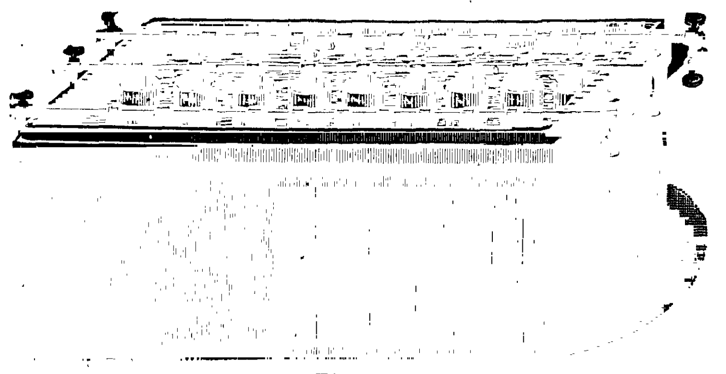


Fig. 23.

es erklärt sich hieraus auch die in den Zellenapparaten von Praktikern wahrgenommene geringere Knospenbildung. Es ist eben bei dem infolge der Tonzellen oder bei noch älteren Apparaten infolge der tierischen Membranen, die zur Aufnahme des Zinkes dienen, naturgemäßen größeren totalen Badwiderstand die Kathodenstromdichte nur klein und daher die Tendenz zur Knospenbildung auch vermindert.

Gerade so wie beim Daniell-Element erhalten wir an der Graphit- bezw. Kupferelektrode die Kupferfällung.

Fig. 23 zeigt einen solchen Zellenapparat. Die beiden Elektroden sind durch eine Kupferstange kurzgeschlossen, so daß die eigentliche Betriebsspannung selten über 0,3 bis 0,5 Volt steigt, wenn wir als solche das Spannungsgefälle (= Klemmenspannung)

$$e = i \cdot W_i$$

betrachten.

Ein solcher Zellenapparat wird folgendermaßen zusammengestellt. In die dazu bestimmte Wanne, entweder aus Glas, Stein-

gut oder eine mit Bleiblech ausgekleidete Holzwanne, stellt man Tonzellen (entweder wie in obiger Figur abgebildete zylindrische oder aber auch rechtwinklige Zellen), welche die Zink- oder Eisenplatten aufzunehmen haben, in einer oder mehreren parallelen Reihen auf oder in kreisförmiger Anordnung, je nachdem man die Wanne mit Matrizen entsprechender Anzahl oder Form zu beschicken gedenkt. Die Zellen und die darinnen befindlichen Lösungselektroden sollen so hoch sein, als die Höhe der eingehängten Matrizen ist, damit tunlichst ein paralleler Verlauf der Stromlinien im Bade und eine gleichmäßig dicke Kupferschicht gewährleistet ist. In die Zellen gibt man die Zinkplatten oder Zylinder, welche mit passenden Klemmen versehen sind, um sie an einer über sie hinwegführenden kupfernen Verbindungsstange anschließen zu können. Die Zellen werden mit verdünnter Schwefelsäure 1 : 15 bis 1 : 30 gefüllt und die Zinke amalgamiert, um eine Lokalaktion der Schwefelsäure hintanzuhalten.

Nun füllt man die Wanne mit einer Lösung von der Zusammensetzung:

1 l Wasser,
200 g Kupfersulfat,
15 „ Schwefelsäure

soweit, daß die Zellen noch ca. 5 cm über den Flüssigkeitsspiegel hervorragen.

Die Verwendung neutraler Kupfersulfatlösungen ist bei den kleinen Stromdichten, welche in dem Zellenapparate vorkommen, nicht zu empfehlen, weil dann brüchiges Kupfer abgeschieden wird, erst bis aus den Zellen Säure herausdiffundiert ist, welche aber jedenfalls besser von vornherein dem Bade zugesetzt werden kann.

Der Zellenapparat im Betriebe.

Aus der Art der Wirkungsweise des Daniell-Elementes geht hervor, daß für je 1 kg abgeschiedenes Kupfer ca. 1,03 kg Zink in den Zellen in Zinksulfat übergeführt werden, wenn die Zinke gut amalgamiert sind und man von einer lokalen Wirkung der Schwefelsäure absehen kann. Die Lösung muß naturgemäß in dem Maße an Kupfer verarmen, als solches an den Matrizen abgeschieden wird. Um nun den Kupfergehalt annähernd auf demselben Betrage zu erhalten, hängt man kleine, siebartig durchlöcherte Kästchen aus Steinzeug an der Oberfläche des Bades ein, wo die Konzentration infolge der Zersetzung des Elektrolyten und der damit zusammenhängenden Konzentrationsverminderung an der Kathode geringer ist, füllt sie mit Kupfervitriolkristallen und läßt so die Lösung sich nachsättigen. Ist einmal die Lösung sehr dünn geworden und durch Diffusion

zu viel Säure aus den Zellen in das Bad gelangt, so neutralisiere man mit Kupferoxydul. Die Regeneration mit kohlensaurem Kupfer ist nicht empfehlenswert, weil die entweichende Kohlensäure lange in der Lösung suspendiert bleibt und auch das gebildete Glaubersalz schädlich auf die Kupferfällung einwirkt.

Der Zellenapparat hat außer der raschen Veränderung der Badzusammensetzung und der langsamen Arbeitsweise noch den Nachteil, daß eine Stromregulierung nur in engen Grenzen (nur nach unten) möglich ist, wenn man in die Verbindungsstange zwischen den Elektroden einen Rheostaten einschaltet.

Der Umstand, daß bei den erzielten Stromdichten von maximal 0,4—0,5 Amp. der Niederschlag nur äußerst langsam erfolgt, brachte es mit sich, daß man zu höheren Stromdichten und höheren Badspannungen überging und zu diesem Zwecke die Stromquelle von den Bädern trennte.

Betrieb mit äußerer Stromquelle.

Die Vorteile dieses Betriebes sind klar. Es tritt vor allem an Stelle der im Zellenapparate verwendeten Zinkelektroden eine Kupferanode. Dadurch wird auch die Anbringung von Nachsättigungskästchen unterbleiben können, da nach dem Faradayschen Gesetze theoretisch ebenso viel Kupfer dem Bade zugeführt wird, als kathodisch niedergeschlagen wurde, mit einem Worte, die Zusammensetzung des Bades bleibt konstant. Die Verunreinigung des Elektrolyten durch Zinksulfat entfällt und wir haben den Vorteil der leichten Stromregulierung, wenn ein Badstromregulator vor das Bad geschaltet wird. So kann man jede beliebige Stromdichte erteilen und arbeitet auf jeden Fall billiger, wenn man als Stromquelle moderne Dynamomaschinen mit der erforderlichen Leistung aufstellt.

Für gewöhnlich werden die Bäder in Parallelschaltung an die gemeinsame Hauptleitung angeschlossen. Jedes Bad erhält dann einen Rheostaten, sowie Ampère- und Voltmesser und Ausschalter. Kommen aber immer annähernd die gleichen Matrizenflächen in allen Bädern zur Exposition, so kann man die Bäder in Serie schalten. Selbstredend ist dann die Stromstärke in allen Bädern gleich. Die Stromquelle hat dann bloß diejenige Ampèreleistung zu besitzen, welche ein Bad erfordert, hingegen eine so hohe Klemmspannung abzugeben, welche der Summe sämtlicher Badspannungen, vermehrt um sämtliche Spannungsverluste in den Leitungen, Kontakten usw., gleichkommt. Die Serienschaltung ist in Fig. 24 zur Abbildung gebracht. Wie daraus ersichtlich ist, wird in diesem Falle zur Konstanthaltung der Badspannung und der Stromdichte jedes Bad mit einem Rheostaten versehen, welcher

parallel zum Bade geschaltet ist und welcher nach dem Kirchhoffschen Gesetz immer so viel Strom i aufnehmen muß, daß der andere Teilstrom auf der im betreffenden Bade hängenden Kathode die normale oder verlangte Stromdichte erzeugt. Badstrom + Nebenschlußstrom im Rheostaten ergeben dann den von der Dynamo gelieferten Gesamtstrom. Ein solcher Rheostat muß natürlich mit möglichst vielen Abstufungen konstruiert sein, um bei allen vorkommenden Belastungsdifferenzen die Stromverteilung im gedachten Sinne bewerkstelligen zu können.

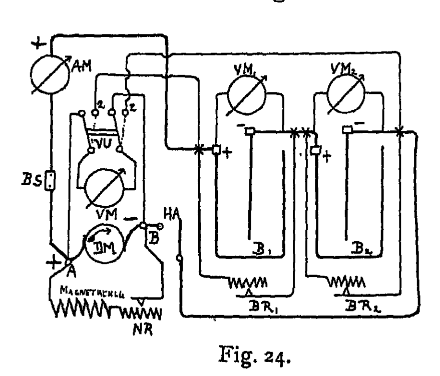


Fig. 24.

In der Figur bedeutet:
DM = Dynamomaschine,
NR = Nebenschlußregulator,
VM = Voltmesser,
AM = Ampèremesser,
BS = Bleisicherung,
HA = Hebelausschalter,
VU = Voltmesserumschalter,
B_1 und B_2 = die in Serie geschalteten Bäder,
BR_1 und BR_2 = die Badstromregulatoren.

Apparationen zum Einhängen der Kathoden. Für gewöhnlich werden die mit Blei oder Glas beschwerten Wachsmatrizen dadurch sicher aufgehängt, daß man sie an einer nicht zu überziehenden Stelle durchlocht und mittels eines Bindfadens an die Kathodenstangen des Bades befestigt. Die Aufhängung mittels Draht ist unzweckmäßig, weil sich dieser vor allem überkupfert und die graphitierten Flächen im Wachstum zurückbleiben. Wie wir dies später bei der Klischee-Erzeugung sehen werden, kann man das Einhängen größerer graphitierter Wachsmatrizen dadurch sicher durchführen, indem man das Wachs für die Matrizen auf Bleiplatten gießt Man bedient sich zu diesem Zwecke der Gieß- oder Schmelztische, das sind eiserne Platten, welche mittels Libelle horizontal gestellt werden und seitliche Ränder besitzen. Die Platten (zumeist Blei, welche zwecks Aufhängung an die Kathodenstangen an jeder Ecke ein Loch besitzen) werden nebeneinander gelegt und nun wird das Wachs aufgegossen. Damit keine festen Bestandteile mit aufgegossen werden, läßt man das flüssige Formwachs durch ein feinmaschiges Sieb fließen; das Wachs verteilt sich gleichmäßig auf der ganzen Fläche und man kann der aufgetragenen Schicht jede beliebige Dicke erteilen. Ist das Wachs erstarrt, dann hebt man die einzelnen Platten in die

Höhe, nachdem man die abnehmbaren Randleisten entfernt hat. Die Wachsränder werden mittels eines Messers abgeschrägt und sind zum Abformen von Schriftsätzen oder Klischees usw. fertig. Diese Verbindung von Wachs und Blei hat den Vorteil, daß man die Zuleitung von der Aufhängevorrichtung zur graphitierten Fläche dadurch leicht bewerkstelligen kann, daß man Messingstifte durch die Wachsschicht bis zum stromleitenden Blei einschlägt.

Es wurden auch besondere Träger für galvanoplastische Bäder vorgeschlagen, von welchen ich folgende erwähnen möchte:

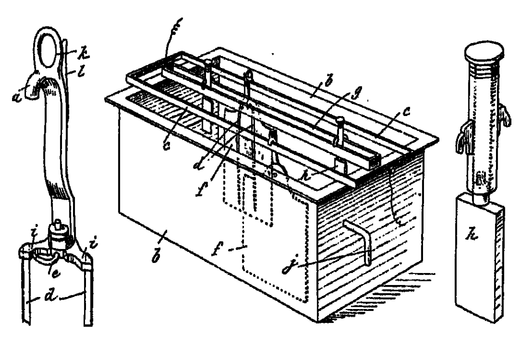


Fig. 25.

Hänger für galvanoplastische Zwecke von Henry Welte.

Ein solcher „Hänger für galvanoplastische Zwecke" wurde Henry Welte[1]) patentiert. Dieser Apparat dient dazu, die Bilder in die Elektrolysiertröge einzuführen. Die Vorrichtung ist in den Fig. 26—30 in ihrer konstruktiven Ausführung und Anwendung dargestellt. Fig. 25 stellt die Anbringung einer Anode vor. Die Vorteile dieses Hängers sollen folgende sein:

1. Es wird das Bild in der Zersetzungszelle gerade gehalten und
2. wird die leitende Verbindung zwischen der Stromleitung und der Kathode hergestellt.

Wird der Hänger an seiner offenen Öse *a* an die auf der Wanne *b* befindlichen Kupferschienen *c* eingehängt, so tritt er durch letztere in leitende Verbindung mit dem Arbeitsstrom. Durch zwei Kupferstreifen *d*, welche die Verbindung von Hänger und Bild bewerkstelligen, wird derselbe auch dem Bilde selbst zugeführt, während der isolierte Haken *e* ebenso wie die mit Wachs überzogene Platte *f* einen Niederschlag an anderer Stelle als auf dem Bilde selbst verhindern. Das untere Ende des Hängers ist zu zwei Armen *i* ausgebildet, deren vordere Seiten eine vertikale Ebene

[1]) D. R. P. Nr. 90465 vom 19. Mai 1896.

bilden, gegen welche die erwähnte Platte *f* sich derart anlegen kann, daß das Bild in der Wanne gerade gehalten wird. Die Kupferstreifen *d* sind durch kleine Eisenbänder, die wieder mit Wachs befestigt sind, festgehalten und müssen lang genug sein, um unter die Oberfläche der in der Wanne befindlichen Lösung zu reichen. Über die Zersetzungswanne ist außer den Kupferschienen *c* ein Messingrahmen *g* angebracht, welcher fest auf der Wanne sitzt und an welchem beweglich die bis in den Elektrolyten hineinreichende Anode *h* hängt.

Ein Überlaufrohr *j* an der Wanne verhindert, daß die Lösung bis zur Berührung mit dem Hänger steigt, wodurch ein Niederschlag auf demselben entstehen würde. Der Ring *k* am Hänger dient als Handhabe, eine Feder *l* auf seinem Rücken dazu, eine Karte mit dem Vermerk der seit Ingangsetzung des Prozesses verstrichenen Zeit einzuklemmen.

Patentanspruch.

Der Patentanspruch ist folgendermaßen formuliert:

Hänger für galvanoplastische Zwecke, gekennzeichnet durch zwei Arme (*i*), deren vordere Enden in einer gemeinsamen vertikalen Ebene liegen, um das Bild, welches auf einer mit Wachs überzogenen Holztafel (*f*) befestigt, an einem isolierten Haken (*e*) des Hängers hängt, in der Zersetzungswanne gerade zu halten, während durch Kupferstreifen (*d*) eine leitende Verbindung zwischen Bewegungsstelle und Kathode hergestellt werden kann.

Hänger von Sally Marxsohn und Henry Welte.

Sally Marxsohn hat mit Henry Welte vereint mehrere Jahre später einen Hänger für galvanische Bäder mit im Hängerunterteil drehbar gelagertem Warenhaken konstruiert.

Die beiden Erfinder verfolgten dabei den Zweck, den betreffenden Hänger ohne Stillstellung des Antriebs für die übrigen Hänger und ohne Gefahr der Berührung des an ihm hängenden Gegenstandes mit den im Bade befindlichen anderen Gegenständen in das Bad einzusetzen und herausnehmen zu können.

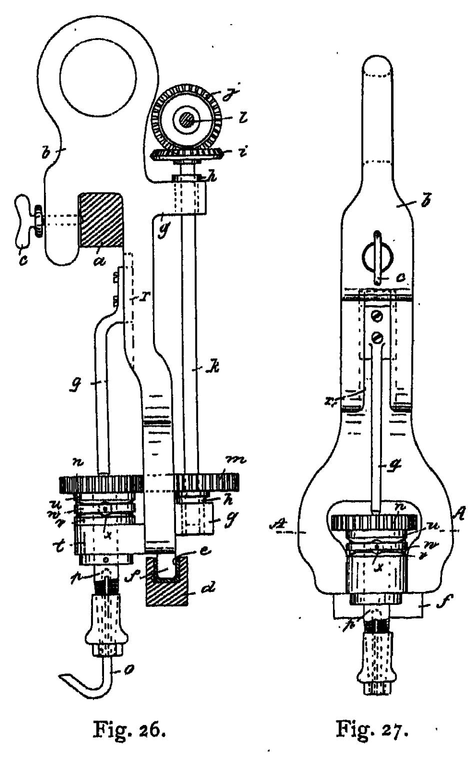
Beschreibung.

Ein stets gleichmäßiger Antrieb und die sichere Stromzuführung zur Hängerwelle ist dadurch ermöglicht, daß der Hänger auf zwei parallelen Warenstangen so gelagert ist, daß er durch seitliche Verschiebung außer Eingriff mit der allen Hängern gemeinschaftlichen Treibwelle gesetzt und durch senkrechtes Anheben aus dem Bad entfernt werden kann. Der Antrieb des Hängers wird mittels einer isoliert an demselben gelagerten und durch isolierte Zahnräderübersetzung mit der Hakenwelle und durch Kegelradeingriff mit der Antriebswelle verbundenen Welle bewirkt. Die Stromzuführung zu der auf einem Rollenlager und isoliert im Hänger

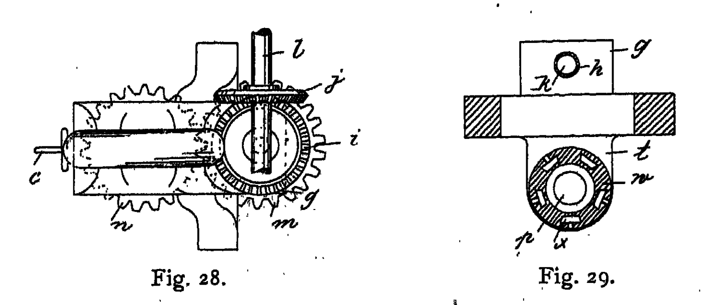
gelagerten Hakenwelle erfolgt durch einen seitlichen, in der Achsenrichtung der Hakenwelle von oben gegen diese sich legenden Arm.

Fig. 26 zeigt den Hänger mit seiner Antriebsvorrichtung in der Seitenansicht.

In Fig. 27 ist derselbe in der Vorderansicht ohne die Antriebsvorrichtung dargestellt, in Fig. 28 die Antriebsvorrichtung in der Oberansicht für sich allein, und in den Fig. 29 und 30 sind Einzelseiten- und Schnittansicht dargestellt.


Fig. 26. Fig. 27.

In Fig. 26 und 27 bedeutet *a* die übliche, in gegenüberliegenden Wandungen des Bades gelagerte stromleitende Warenstange, an welcher der Hänger *b* in bekannter Weise mittels Klemmschraube *c* befestigt wird. Um eine durchaus sichere Lagerung des Hängers *b* zu erzielen, ist parallel zur Warenstange *a* eine zweite Stange *d* im Bade gleichfalls stromleitend gelagert, welche mit einer Längsnut *e* versehen ist, zum Einsetzen eines unteren Ansatzes *f* des Hängers *b*, so daß dieser beim Lösen


Fig. 28. Fig. 29.

der Klemmschraube *c* an der Warenstange *a* und der Stange *d* entlang ohne Schrägstellung verschoben werden kann. Die Waren-

stange *a* und die Stange *d* sind, um den Abstand zwischen beiden überall gleich zu erhalten, in gewissen Abständen durch Metallstäbe verbunden.

In vom Hänger sich nach rückwärts erstreckenden, senkrecht durchlochten Ansätzen *g* ist, mittels Büchsen *h* aus vulkanisiertem Kautschuk oder dergl. vom Hänger isoliert, die Antriebswelle *k* für den Warenhaken *o* senkrecht gelagert. Diese Welle trägt an ihrem oberen Ende ein Kegelrad *i*, das mit einem zweiten, auf der allen Hängern gemeinsamen Treibwelle *l* aufgekeilten Kegelrad *j* in Eingriff steht (Fig. 26 und 28).

Am unteren Ende der senkrechten Welle *k* sitzt, fest mit ihr verbunden, ein Zahnrad *m*, welches mit einem gleichen Zahnrad *n* für den Antrieb des Warenhakens *o* in Eingriff steht. Beide Zahnräder sind aus Vulkanfiber, Kautschuk oder ähnlichem Isolierstoff hergestellt, um die Antriebsvorrichtung vom stromleitenden Hänger vollständig zu isolieren.

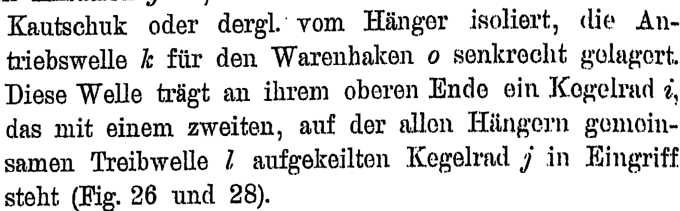


Fig. 30.

Zur Herstellung der Stromleitung zwischen Hänger *b* und Warenhaken *o* ist das auf der Welle *p* des letzteren aufgekeilte Zahnrad *n* innerhalb des Zahnkranzes mit einer fest mit der Welle *p* verbundenen Metallscheibe versehen, gegen deren Oberfläche ein vom oberen Hängerteil nach abwärts geführter Metallstab *q* anliegt, welcher zum Ausgleich der durch die Zahnraddrehung bedingten Abnutzung seiner unteren Spitze in seiner Führung des Hängers senkrecht verstellbar am Hängeroberteil befestigt ist. Die Welle *p* für den Warenhaken *o* ist in bekannter Weise in einem durchlochten Ansatz *t* am unteren Teil der Hängervorderseite senkrecht und drehbar gelagert, und zwar in der Weise, daß zur Vermeidung von Reibung zwischen einem mit dem oberen Teil der Welle *p* fest verbundenen und an seiner Unterseite mit Lauffläche versehenen Ring *v* mittels eines Führungsringes *w* in bestimmtem gegenseitigen Abstande gehaltene Rollen oder Kugeln *x* gelagert sind. Die Ringe *u* und *v* sind aus Isolierstoff hergestellt.

Wirkungsweise des Apparates.

Der Apparat wirkt folgendermaßen: Die Welle *p* mit dem Hängerhaken wird mittels der Zahnräder *m n*, der Welle *k* und der Kegelräder *i* und *j* von der Treibwelle *l* aus in beständiger Drehung erhalten, während der Strom durch den von dieser Antriebsvorrichtung isolierten Hänger *b* durch den Stab *q* auf die vom Zahnrad *u* isolierte Welle *p* des Hängerhakens *o* übergeleitet wird.

Patentansprüche.

Die Patentansprüche:

1. Hänger für galvanische Bäder mit im Hängerunterteil drehbar gelagertem Warenhaken, dadurch gekennzeichnet, daß der Hänger auf zwei übereinander angeordneten Warenstangen (*a d*) seitlich verschiebbar und senkrecht abhebbar gelagert ist, wobei die Umdrehung der Welle (*p*) des Warenhakens (*o*) durch eine vom Hänger isolierte, durch seitliche Verschiebung des Hängers von der allen Hängern gemeinschaftlichen Treibwelle (*l*) wegrückbare Antriebsvorrichtung bewirkt wird, und die elektrische Stromzuführung von den stromleitenden Warenstangen (*a d*) zur Hakenwelle (*p*) durch einen axial zu dieser gerichteten und gegen sie sich anlegenden Arm (*q*) erfolgt, zu dem Zwecke, die Entfernung der Hänger und Wiedereinführung in das Bad ohne Störung des Antriebes der übrigen Hänger und ohne Gefahr der Berührung mit den letzteren zu ermöglichen.

2. Ausführungsform des Hängers nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Antrieb des Warenhakens (*o*) durch am Hänger gelagerte, ineinander greifende Zahnräder (*m n*) aus Isolierstoff erfolgt, welche mittels einer Welle (*k*) und Kegelräder (*i j*) von der allen Hängern gemeinsamen Treibwelle (*l*) aus angetrieben werden.

3. Ausführungsform des Hängers nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der den Strom vom Hänger (*b*) auf die Hakenwelle (*p*) übertragende und auf einer Metallscheibe der letzteren schleifende Metallstab (*q*) seiner Abnutzung entsprechend in einer Führung (*r*) des Hängers senkrecht verstellbar gelagert ist.

VII. Ausführung der Galvanoplastik in den speziellen Anwendungsgebieten.

Die wichtigste und umfangreichste Anwendung hat die Galvanoplastik im Buch-, Karten- und Banknotendruck. Die Klischeeerzeugung hat durch die Schnellgalvanoplastik eine neue Richtung erfahren, denn man ist im stande, von Holzschnitten oder anderen, direkt in Wachs zu prägenden Originalen in 5 Stunden ein druckfähiges Kupferklischee und in 10—12 Stunden ein Nickelklischee herzustellen.

Die Erzeugung von Klischees.

Vorbereitende Arbeiten.

Das Abformen in Wachs, das Graphitieren usw. ist bereits eingehend behandelt worden und gebe ich in nachstehendem bloß eine übersichtliche Zusammenstellung der übrigen Manipulationen.

Kleinere Klischees werden zumeist auf einer gemeinsamen Wachsplatte abgeprägt, sofern die Höhe der Originale tunlichst gleich ist. Das Wachs wird, damit die graphitierte Form keine weitere Beschwerung erfordert, auf einer 4—5 mm dicken Bleiplatte aufgegossen, wie bereits besprochen, unter die hydraulische Presse gebracht und die Prägung in bekannter Weise durchgeführt. Noch etwas warm, gelangen diese Platten zur Graphitierung, weil der Graphit auf dem weichen Wachs besser haftet. Werden Schriftsätze in Wachs abgeformt, so werden mittels einer Gasstichflamme die scharfen Kanten weggenommen, d. h. abgeschmolzen. Diese Operation muß mit viel Sorgfalt geschehen, damit die Wirkung der Flamme die unteren Druckflächen nicht beschädigt. An Stellen, welche nicht im Rahmen der Zeichnung oder des Schriftsatzes liegen, werden mehrere Messingstifte so weit eingeschlagen, daß sie durch das Wachs hindurch in die Bleiunterlage reichen, und man erhält auf diese Weise mehrere Stromzuleitungsstellen, welche weniger Arbeit machen als z. B. das Umlegen der Bildfläche mit Kupferfühlern oder das Einschmelzen von Zuleitungsdrähten und das darauf folgende Blankkratzen deren Oberseite. Über diese Messingzuleitungsstifte weg wird jetzt graphitiert. Damit die Wachsträgerplatte keinen Niederschlag annimmt, wird sie allseitig mit geschmolzenem Wachs bepinselt und ebenso auch die Ränder der ganzen Wachsmatrize. Die Bleiplatte hat eine Durchlochung, durch welche eine Tragvorrichtung gesteckt wird, und gelangt derart vorbereitet in die Niederschlagszelle.

Der Kupferniederschlag.

Wird mit Schnellgalvanoplastik gearbeitet, so empfiehlt es sich bei tiefen und kleinen Schriften, den ersten Kupferanflug entweder im gewöhnlichen (3 % Schwefelsäure enthaltenden) Kupfer-Galvanoplastikbade auszuführen und erst, wenn alle tiefen Stellen, namentlich Punkte, „zugegangen“ sind, wie sich der Galvanoplastiker auszudrücken pflegt, hängt man die Matrize in das Schnellgalvanoplastikbad über. Das Decken der graphitierten Flächen, sei es im gewöhnlichen oder im Schnellgalvanoplastikbade, geschieht am besten bei kleiner Stromdichte, besonders wenn tiefere Schriftsätze vorhanden sind. Es ist auch angängig, Schriftsätze in einem Schnellgalvanoplastikbade direkt zu decken, wenn man das Bad

mit Kupfervitriol konzentriert und ca. 2 % Schwefelsäure zusetzt. Die Lösung muß mittels Kompressor bewegt werden, d. h. durch komprimierte Luft in Wallung gebracht werden. Man arbeitet in diesem Falle am besten mit einer Stromdichte von 3 Ampères und gehen selbst die kleinsten Schriftsätze in kurzer Zeit zu. Bei normal arbeitenden Bädern muß das Kupfer wolkenartig, niemals mit scharf gezeichneten Spießen anfallen und so schnell wachsen, daß von der Zuleitungsstelle das Anwachsen der Kupferhaut von 10 cm Länge in etwa 30 Minuten beim gewöhnlichen Bade, in etwa 3—4 Minuten bei Verwendung des Schnellgalvanoplastikbades stattfindet.

Die Stärke der Kupferniederschläge für Klischees

Man läßt die Matrizen so lange im Bade, bis die Kupferhaut je nach Größe des Klischees eine Dicke von 0,1—0,5 mm erreicht hat. Die normalen Stärken sind:

für Klischees von	Dicke der Kupferhaut
2— 50 qcm	0,1 mm
50— 200 „	0,15 „
200— 500 „	0,20 „
500—2000 „	0,30 „
2000 u. mehr „	0,50 „

Selbstverständlich ist es dem Belieben jeder Klischeefabrik anheimgestellt, selbständige Abänderungen dieser Zahlen zu treffen, denn die angegebene Dicke der Kupferhaut hängt von manchen Punkten ab, wie von der Druckauflage, die das betreffende Klischee aushalten soll, ferner von der Härte des niedergeschlagenen Kupfers (wenn verstählt oder vernickelt, kann die Kupferhaut dünner sein) usw. usw.

Sobald die gewünschte Kupferstärke erlangt ist, werden die Matrizen den Bädern entnommen, mit Wasser abgespült und die Kupferniederschläge von den Matrizen abgelöst.

Ablösen der Niederschläge von der Form.

Dieses Ablösen kann auf verschiedene Weise geschehen. Am einfachsten und zwar nur bei kleinen Klischees wird mittels eines Horn- oder Holzspatels die Kupferhaut von der Wachsform losgehoben. Bei größeren Niederschlägen ist dies nicht angängig, weil man hierbei leicht Gefahr laufen würde, den an und für sich weichen Kupferniederschlag einzureißen oder bei tieferen Stellen, wie z. B. bei Schriftsätzen, wo das Kupfer fester hält, zu knicken. In diesen Fällen gießt man entweder heißes Wasser auf die Rückseite des Kupferniederschlages oder bläst Dampf darauf, wodurch das darunterliegende Wachs schmilzt und man die Kupferhaut ohne weiteres

wegheben kann. Für ganz große Flächen bedient man sich der in Fig. 4 abgebildeten Wachsschmelztische. Die Platten dieser Tische werden mit Dampf geheizt und die Wachsmatrize samt Kupferhaut daraufgelegt. Das Wachs schmilzt weg und die von Wachs befreite Kupferhaut bleibt plan auf dem Tische liegen; das durch die seitlichen Vertiefungen des Tisches abfließende Wachs wird in dem Wachsschmelzkessel gesammelt. Die Firma A. Hogenforst in Leipzig, welche alle Hilfsmaschinen für die Bearbeitung der Klischees als Spezialität erzeugt, liefert solche Tische zu folgenden Preisen:

Nutzfläche cm	Gewicht kg	Preis Mk.
66 × 100	340	300
75 × 140	450	450

Das Reinigen der Galvanos.

Das Galvano muß nun vom anhaftenden Wachs und Graphit gereinigt werden und es werden die Kupferhäute mit warmem Wasser behandelt, um das Wachs vollends wegzuschaffen, dann wird mit einer Borstenbürste, feinem Bimssteinpulver und schwacher Sodalösung oder Salzsäure geputzt und getrocknet. Das Galvano muß hierauf auf der Druckseite kupferrein aussehen.

Das Hintergießen.

Nun folgt das Hintergießen der Galvanos. Dies hat den Zweck, sämtliche Unebenheiten des Kupferniederschlages mit Metall auszufüllen und dem Klischee eine gewisse Metallstärke zu geben. Die Manipulation ist verschieden, fast jede Fabrik hat ihre eigene Methode, im großen und ganzen aber bleibt das Verfahren typisch. Das Galvano wird zuerst beschnitten, um die knospigen Ränder zu beseitigen. Nun wird das Kupfer verzinnt, weil das Hintergießmetall (zumeist Blei!) auf dem Kupfer nicht haften würde. Man bestreicht zu diesem Zwecke die Kupferhaut mit Lötwasser, event. börtelt man die Ränder schachtelartig nach aufwärts und legt das Galvano auf die Hintergießpfanne, die Rückfläche nach unten gekehrt.

Das Galvano wird vorgewärmt und zwar am besten gleich auf dem in einem geeigneten Schmelzherd (Fig. 31) befindlichen heißen Hintergießmetall. Man bringt den Eisenrahmen mit der Kupferhaut auf das geschmolzene Metall und lässt diese Pfanne so lange auf dem Metall schwimmen, bis das Galvano die Temperatur des Hintergießmetalles angenommen hat. Nun verzinnt man die Kupferhaut durch Aufstreuen von Lötzinn in Form feiner Körner oder dadurch, daß man 0,1 mm dicke Stanniolblätter darauflegt. Außer gewöhnlichem Zinn hat sich eine Legierung von

15 Teilen Zinn,
6 „ Wismut und
15 „ Blei

sehr gut bewährt. Auf der heißen Kupferhaut schmilzt das Zinn sofort, und nun ist die verbindende Schicht zwischen Kupfer und Blei hergestellt. Man achte darauf, daß das Zinn tatsächlich auf der ganzen Fläche gleichmäßig verteilt ist, damit keine unverzinnten Stellen bleiben, welche sich beim fertigen Klischee störend bemerkbar machen würden. Solche unverzinnte Stellen verursachen näm-

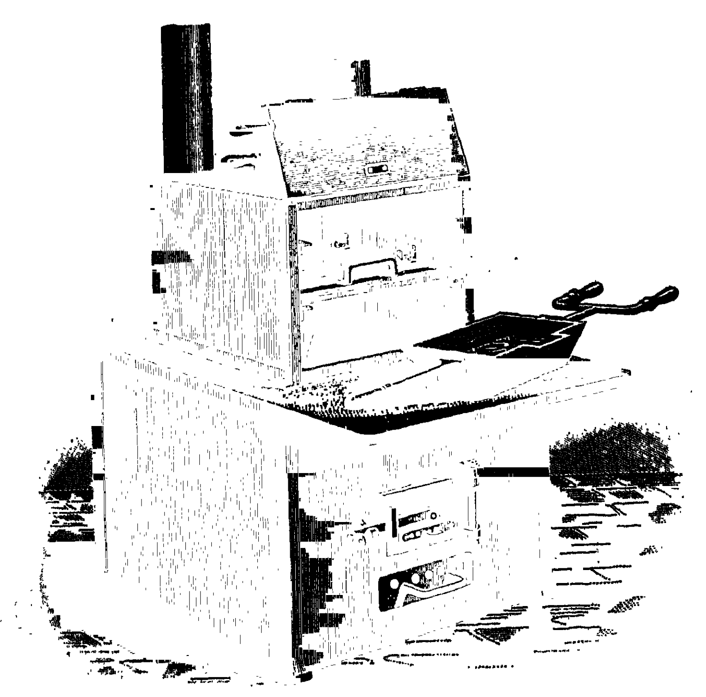


Fig. 31.

lich beim Hintergießen die Bildung von Hohlräumen, Blasen, und die Kupferhaut fällt dann dort ein, wenn das Klischee dem Druck ausgesetzt wird.

Das Hintergießen selbst wird ebenfalls verschiedenartig ausgeführt. In dem Schmelzherd wird das Hintergießmetall, zumeist Weichblei mit etwas Antimon oder Zinn, legiert, um das Metall härter zu machen. Eine viel angewendete Komposition ist folgende:

Das Hintergießmetall oder die dazu verwendeten Legierungen

90 % Blei,
5 „ Zinn,
5 „ Antimon.

Kempe empfiehlt bloß den Antimonzusatz und gibt dem Metall die Zusammensetzung:

94 % Blei,
6 „ Antimon.

Um das Galvano mit der entsprechend dicken Metallschicht zu hintergießen, wird die umgeränderte Kupferhaut mit der Bildseite auf dem Schwimmrahmen liegend aus dem Schmelzherde genommen und auf einem Eisenrost plan aufgestellt. Mit einem gewöhnlichen Schmelzlöffel wird jetzt das Hintergießmetall aus dem Herde geschöpft und von einer Ecke des Galvanos aus das Metall gleichmäßig ausgegossen. Man vermeidet auf diese Weise die Blasenbildung, die sonst leicht eintreten könnte.

Es ist auch aus diesem selben Grunde und weiters deswegen, um das Metall nach dem Erstarren nicht zu brüchig zu erhalten, die Vorschrift einzuhalten, das Hintergießmetall nicht zu stark zu erwärmen. Dem Galvanoplastiker ist die Probe geläufig, die Temperatur des Metalles so zu halten, daß ein in das geschmolzene Metall eingetauchter Papierstreifen nicht verbrennt, sondern nur gebräunt wird.

Um das Metall abzukühlen, wird von beiden Seiten Luft mittels eines Ventilators darauf geleitet und zuletzt die Abkühlung durch Wasser vervollständigt. Eine andere Hintergießmethode, bei welcher das spätere Ausrichten, d. i. plan richten, vereinfacht wird, ist folgende: Das Hintergießen wird auf der durch Gas erwärmten Tischplatte einer Spindelpresse ausgeführt, ohne Gießrahmen. In dem Augenblick, als das Metall an der Oberfläche griesartig erstarrt, wird ein Stück Papier daraufgelegt und der Druck der Spindelpresse wirken gelassen. Das Galvano wird dadurch gleichzeitig ausplaniert und die Möglichkeit zur Blasenbildung zwischen Kupferhaut und Hintergießmetall herabgemindert.

Beschneiden der hintergossenen Galvanos.

Die Klischees werden nun auf der Kreissäge (Fig. 32) rechtwinkelig auf das gewünschte Maß beschnitten und mit dem sogenannten Bestoßzeug an den Rändern fassoniert. In kleineren Betrieben sind Handsägen für diese Zwecke in Gebrauch. Bevor nun das so bearbeitete Galvano abgedreht wird, d. h. die hintergossene Seite plan gedreht wird, muß es untersucht werden, ob es für den Druck geeignet ist. Man untersucht es auf vollkommen plane Druckfläche, indem man ein Metalllineal in verschiedenen Richtungen auf die Bildseite auflegt und gegen das Licht haltend prüft, ob irgendwo ein Spalt sichtbar ist, als Zeichen, daß dort eine Unebenheit vorhanden ist. Solche unebene Stellen werden

auf einem Lithographiesteine ausgerichtet, indem mittels eines Holzstückes und eines Holzhammers die eingefallenen Stellen emporgetrieben werden. Zum Anzeichnen derjenigen Stellen, welche auszurichten sind, bedient sich der Galvanoplastiker eines Instrumentes, das er Taster nennt. Es ist dies ein gebogener Blechstreifen, welcher zwei Stifte besitzt, von denen der eine, schärfer ausgebildete auf der hintergossenen Seite die Fläche einritzt, welche mit der oberen stumpferen Spitze auf der eingefallenen Fläche beschrieben wird.

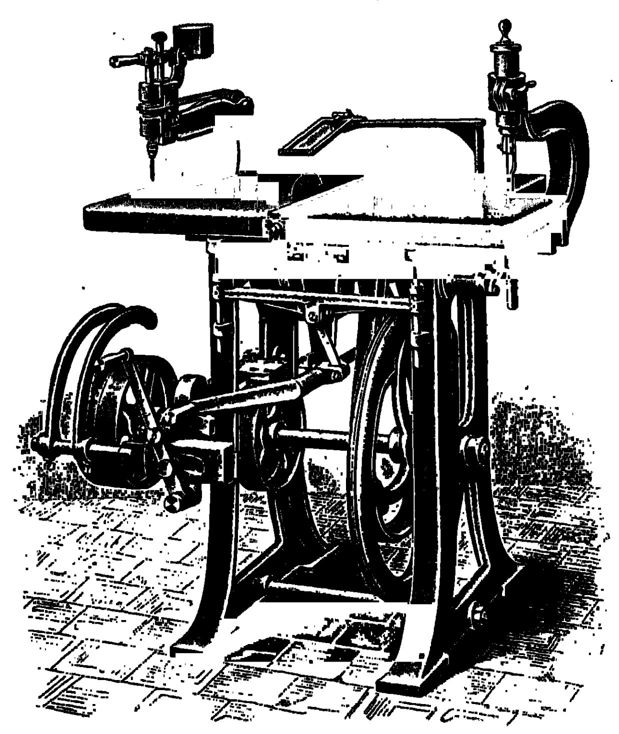


Fig. 32.

Abdrehen de Rückseite de hinter- gossenen Galvanos.

Nun werden noch kleinere Ausbesserungen in der Druckfläche vorgenommen, erforderlichenfalls mehrere Teilgalvanos durch Löten zu einem Ganzen vereinigt, wobei wieder eine genaue Einstellung in eine Fläche nötig ist. Dann erfolgt das Abdrehen bezw. Abhobeln der hintergossenen Seite. Kleinere Galvanos werden auf der in Fig. 33 abgebildeten Drehbank abgedreht, größere Galvanos, welche sich beim Einspannen ausbauchen würden, müssen auf der Hobelmaschine (Fig. 34) bearbeitet werden. Mittels Lochstanzmaschinen

oder Bohrmaschinen werden die zum Aufnageln bestimmten Löcher gebohrt, die Galvanos auf die Holzstöcke aufgenagelt und druckfertig gemacht.

Vernickeln der Galvanos.

Häufig werden die Kupfergalvanos verstählt oder vernickelt verlangt, damit zufolge der größeren Härte des Nickel- oder Eisenniederschlages die Galvanos eine höhere Druckauflage erhalten. Als Elektrolyte für diese Manipulationen empfiehlt Verfasser:

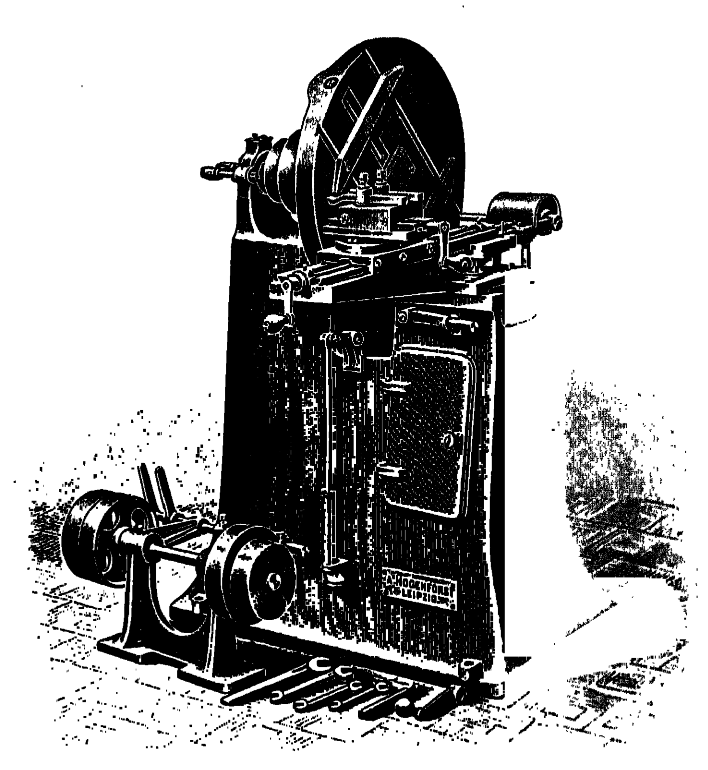


Fig. 33.

Zur Vernickelung:

1 l Wasser,
50 g Nickelsulfat,
25 g Chlorammon.

Badspannung bei 15 cm Elektrodenentfernung: 2,3 Volt,
Änderung der Badspannung für je 5 cm Änderung der Elektrodenentfernung: 0,43 Volt,
Stromdichte: 0,5 Ampère,
Die Badtemperatur ist auf 15—20 ° C zu halten,

Konzentration: 5 ° Bé,
Spez. Badwiderstand: 1,76 Ohm,
Temperaturkoeffizient: 0,025,
Stromausbeute: 95,5 %.

Die wohlgereinigten, entfetteten Galvanos werden ca. 5 Minuten lang in dem angegebenen Bade vernickelt, hierauf gespült und getrocknet.

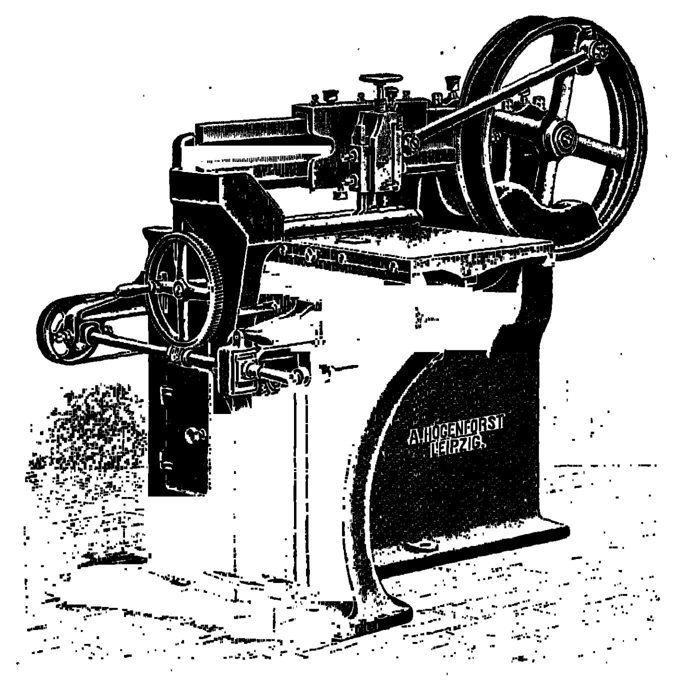


Fig. 34.

Verstahlen der Galvanos.

Zur Verstahlung hat sich folgender Elektrolyt bewährt:

1 l Wasser,
125 g Eisenvitriol,
100 g Chlorammon.

Badspannung bei 15 cm Elektrodenentfernung: 0,5 Volt,
Änderung der Badspannung für je 5 cm Änderung der Elektrodenentfernung: 0,03 Volt,
Stromdichte: 0,1 Ampère,
Badtemperatur: 15—20 ° C,
Konzentration: 11 ° Bé,
spez. Badwiderstand: 0,61 Ohm,

Temperaturkoeffizient: 0,0154,
Stromausbeute: 68 %.

Manipulation und Stromverhältnisse.

Man deckt auf Kupfer mit einer Stromdichte von 0,4 Amp./qdm bei einer Normalbadspannung von 0,7 Volt. Nach 1 bis 2 Minuten Verstahlungsdauer bei erhöhter Stromdichte wird auf die normalen Stromverhältnisse übergegangen. Man hat mit dem Umstand zu rechnen, daß Stahlbäder auf Kupfer schlecht streuen, daher ist die Elektrodenentfernung so groß als möglich zu wählen, andernfalls würde man Gefahr laufen, daß sich in den tieferen Stellen der Bildfläche kein Niederschlag bildet.

Zur Orientierung über die Gestehungskosten von Kupfergalvanos bei rationeller Einrichtung einer derartigen Fabrik sei nachstehende Kalkulation angeführt.

Zur Anschaffung zwecks Herstellung von täglich ca. 600 qdm Galvanofläche bei 10stündiger Arbeitszeit kommen:

Anlagekosten.

Zur Maschinenanlage:

1 Motorgenerator für eine Leistung von 1000 Amp. bei 5—6 Volt für Schnellgalvanoplastik, Kraftbedarf ca. 9 PS, mit Schalttafel und Apparaten	Mk.	4200,—
1 Elektromotor für 2 PS mit Apparaten . . .	„	500,—
1 hydraulische Matrizenpresse	„	2400,—
1 Graphitiermaschine	„	700,—
1 Kreissäge für Kraftbetrieb	„	475,—
1 Drehbank zum Abdrehen der Galvanos . .	„	950,—
2 Bestoßzeuge	„	175,—
1 Wachstisch nebst Schmelzkessel	„	550,—
1 Metallschmelzherd	„	200,—
1 Kompressor für die Kupferbäder nebst Luftleitungsanlage	„	250,—
Transmissionen und Riemen	„	600,—
Diverse Werkzeuge	„	500,—

Bäderanlage:

1 Schalttafel für 5 Bäder zur Schnellgalvanoplastik und 2 Bäder für gewöhnliche Galvanoplastik mit allen Meß- und Regulierapparaten	Mk.	1000,—
Bäderanlage mit elektrischer Badausrüstung .	„	1200,—
Sonstige Installationen	„	1500,—
Summe der Anlagekosten:	Mk.	15200,—

Betriebskosten:

Betriebskosten.

12 PS à 10 Std. in 300 Arbeitstagen, die elektr. PS/Std. à 15 Pfg.	Mk.	5400,—
8 Mann à Mk. 3,— pro Tag	„	7200,—
10 % Amortisation des Anlagekapitales	„	1520,—
5 % Verzinsung desselben Kapitales	„	760,—
3540 kg Kupfer	„	5310,—
Hintergießmetall jährlich 40000 kg à Mk. 60,— pro 100 kg	„	24000,—
Regie = 100 % vom Tagelohn	„	7200,—
Summe der Betriebskosten:	Mk.	51390,—

Bei einer jährlichen Produktion von 600 × 300 = 180000 qdm stellt sich daher 1 qdm fertiggestelltes Galvano auf ca. 28,5 Pfg. oder 1 qcm auf ca. 0,29 Pfg.

Herstellung dicker Druckplatten.

Vor allem handelt es sich hierbei darum, von der Originalplatte, die entweder gestochen, radiert oder durch sonst eine Manipulation hergestellt wurde, eine Depotplatte zu erhalten, die man Hochplatte nennt. Von dieser Platte werden durch Galvanoplastik je nach Wunsch Tiefdruckplatten hergestellt. Die Originalplatte ist ebenfalls eine Tiefdruckplatte und soll unbeschädigt bleiben, und um galvanoplastisch eine Hochdruck-Mutterplatte herzustellen, wird die Originalplatte mit einer der bekannten Zwischenschichten versehen, welche das Zusammenwachsen der beiden Platten verhindern. Die Rückseite der Platte wird durch Wachs abgedeckt, sofern im kalten Kupferplastik- oder Schnellkupferplastikbad gearbeitet wird.

Als gebräuchlichste Methode zur Herstellung der Zwischenschicht führe ich folgende an: Die Originalplatte wird mit Sodalösung oder Benzin und Kalk entfettet, hierauf mit einer Cyansilber-Kaliumlösung eingerieben und auf diese Weise schwach versilbert. Nun jodiert man das Silber durch Behandlung mit einer dünnen Jodlösung, welche man sich dadurch bereitet, daß man ein entsprechendes Quantum Wasser mit so viel alkoholischer Jodtinktur versetzt, bis die Lösung weingelb erscheint. Man läßt diese Lösung ca. 2 Minuten auf die versilberte Tiefdruckplatte einwirken, setzt sie kurze Zeit dem Lichte aus, spült ab und kann sie nun dem galvanoplastischen Prozeß zuführen. Anstatt die Originalplatte mit Wachs zu überziehen, kann man sie auch mit Asphaltlack oder sonst einem Isoliermittel auf denjenigen Stellen überziehen, welche keinen Niederschlag erhalten sollen.

Werden Stahlstichplatten als Original verwendet, so kann man im sauren Kupferbad nicht arbeiten und man hilft sich dann dadurch, daß man mittels Silbergalvanoplastik direkt eine Hochdruckplatte darstellt, welche man wie besprochen jodiert und als Depotplatte benutzend die Tiefdruckplatten davon darstellt.

Weil es sich bei der Erzeugung von Hoch- und Tiefdruckplatten stets um Metallniederschläge, gleichgültig ob in Nickel, Kupfer, Stahl oder Silber, handelt, hat man geeignete Blendvorrichtungen für die Plattenränder anzubringen, um die Knospung des Elektrolytkupfers oder -nickels zu vermeiden. Man bedient sich hierzu aufgestellter Rahmen aus Holz, Zelluloid oder Glas, welche je nach der Temperatur der verwendeten Lösung mit Wachs-, Lack-, Zelluloid-, Azetonlösung oder rein mechanisch befestigt werden. Die Platten werden 3—5 mm dick hergestellt. Die Zeitdauer schwankt daher bei:

Die Zeitdauer der Elektrolyse für die Herstellung der Druckplatten.

gewöhnlicher Kupfergalvanoplastik zwischen	6 — 14	Tagen,
Schnellkupfergalvanoplastik	2 — 5	„
Silbergalvanoplastik bei etwa 1 mm Dicke .	4 — 6	„
Nickelschnellgalvanoplastik	2 — 5	„
gewöhnlicher Nickelgalvanoplastik	10 — 30	„
Stahlgalvanoplastik	20 — 40	„ .

Die Platten werden bei den für die einzelnen Methoden jeweilig angegebenen Stromverhältnissen am besten ohne Unterbrechung fertiggestellt, besonders bei Nickelgalvanoplastik ist eine Stromunterbrechung direkt schädlich und zu vermeiden.

Sind die Platten dick genug, so werden sie durch Befeilen oder Abhobeln von den Originalplatten getrennt und auf die gleiche Weise werden von den so erhaltenen Hochdruck-Depotplatten die erforderlichen Tiefdruckplatten hergestellt.

Methode der Expedition zur Anfertigung russischer Staatspapiere.

Häufig wird der von der Expedition zur Anfertigung russischer Staatspapiere gebräuchliche Weg eingeschlagen, von den Hochdruckplatten in Stahl galvanoplastisch zuerst eine Schicht von 0,1—0,2 mm zu erzeugen, diesen Niederschlag in einem cyankalischen Elektrolyten zu verkupfern und darauf in einem galvanoplastischen Kupferbade auszuverkupfern. Man gewinnt auf diese Weise eine äußerst widerstandsfähige, harte Druckschicht und es wurden von solchen Platten Auflagen bis zu acht Millionen gedruckt. Selbstredend gilt dies nur für Tiefdruckplatten.

Das früher gebräuchliche Verstählen oder Vernickeln der Kupferdruckplatten ist aus dem Grunde aufgegeben worden, weil

durch diese Neuauflage von Metall die Feinheit der Zeichnung unbedingt leiden muß, was bei dem oben beschriebenen Verfahren begreiflicherweise ausgeschlossen ist. Ich unterlasse es daher auch, auf diese Prozesse näher einzugehen.

Die Nickelgalvanoplastik zur Herstellung der Druckplatten.

Durch die Schnell-Nickelgalvanoplastik wird in absehbarer Zeit jedenfalls die Kupferdruckplatte durch eine solche aus Nickel ersetzt werden, denn die Vorzüge in bezug auf Widerstandsfähigkeit sind in der Nickelplatte wiederzufinden, besonders dann, wenn das Nickel durch Beobachtung besonderer Vorschriften, deren Einhaltung leicht möglich ist, als hartes Metall niedergeschlagen wird. Dabei ist der Nickelniederschlag in derselben Zeit zu erzielen, wie der Kupferniederschlag im Schnell-Kupfer-Galvanoplastikbade.

Die Kosten für Nickeldruckplatten sind wohl etwas höher infolge des höheren Metallpreises. Die Spannung an den Bädern differiert hingegen kaum von der bei der Schnell-Kupfergalvanoplastik üblichen, sie beträgt bei einer Elektrodenentfernung von ca. 10 cm 6—8 Volt.

Bei der Darstellung von Druckplatten aus Nickel sind besondere Vorsichtsmaßregeln einzuhalten, um ein Zusammenrollen der Platte zu vermeiden. Über diese Erscheinung habe ich mich bereits in einem früheren Kapitel eingehend ausgelassen und verweise ich hier auf dieses. Um die Nickeldruckplatte möglichst frei von Auswüchsen auf der Niederschlagsseite zu erhalten, ist eine ausgiebige Filtrationsvorrichtung im Bade anzubringen, am besten eine solche, welche ununterbrochen die Filtration der Lösung ausführt. Schließlich ist noch der Vorschlag des Verfassers zu erwägen, die Druckplatte nicht ganz aus Nickel zu erzeugen, sondern nur etwa 0,5 mm in Nickel, hierauf die Platte in einem cyankalischen Kupferbade zu verkupfern und im Kupferplastik- oder Schnell-Kupfer-Galvanoplastikbade zu verstärken. Man erzielt dadurch die gleiche harte und widerstandsfähige Druckplatte, die aber weniger Tendenz zum Zusammenrollen bezw. Biegen zeigt, eventuell leichter auszurichten ist als die Vollnickelplatte.

Herstellung von Schriftgußmatern.

Das Prinzip der Herstellung von Lettern.

Die von Hand geschnittenen Originalbuchstaben, sogenannte Kegel, werden in der Weise vervielfältigt, daß man durch Galvanoplastik in Kupfer, oder in neuerer Zeit auch in Nickel, die Gußformen erzeugt und in diese Formen ein geeignetes Metall, zumeist Zink oder Schriftgußmetall eingießt. Für gewöhnlich werden solche

Formen aus Kupfer galvanoplastisch dargestellt und zwar wird folgender Weg dabei eingeschlagen:

Ausstattung der Kegel für den galvanoplastischen Prozeß.

Die Kegel werden mit Streifen aus Schriftmetall eingerahmt und zu einem größeren Stücke vereinigt. Nun werden Glasstreifen seitlich aufgestellt und, sofern es die Lösungstemperatur zuläßt, mit Wachs oder Stearin die letzteren an den zusammengesetzten Metallmatrizen befestigt. Auf der Rückseite der Kegel wird dann ein Kupferdraht oder -streifen angelötet und auch die Rückseite sorgfältig isoliert. Nun kann die Matrize ins Bad kommen. Man arbeitet mit dem 3 % Schwefelsäure enthaltenden Kupferbad, wenn man Kupfermatern herstellen will.

Arbeitsweise im Kupferbade.

Die Stromdichte soll auf keinen Fall größer als 1 Amp. sein, andernfalls würden die Knospen in solcher Weise störend auftreten, daß die vorstehenden Augen stark auswachsen und die unteren, tiefer geschnittenen Partien im Wachstum unvergleichlich zurückbleiben. Dabei muß eine Elektrodenentfernung von mindestens 20 cm eingehalten werden und gilt als Regel, daß die Elektrodenentfernung immer größer sein muß, je höher die Kegel geschnitten sind. Andernfalls treten störende Wucherungen des Kupfers auf. Die Matern werden auf 2—5 mm Dicke getrieben, je nach Größe der Schriftzeichen. Die Zeitdauer, die dazu erforderlich ist, beträgt 150 bis 500 Stunden. Nachdem der Niederschlag dick genug geworden ist, wird er von den Originalen durch leichtes Aufschlagen auf einen Stein abgelöst, jeder Buchstabe herausgeschnitten und mit Zink umgossen.

Verfahren der Akt.-Ges. für Schriftgießerei in Offenbach a. M. zur Herstellung von Nickelmatern.

Der Aktiengesellschaft für Schriftgießerei und Maschinenbau in Offenbach a. M. wurde eine auf galvanischem Wege hergestellte Nickelmater[1]) für Schriftguß patentiert. Während man bisher die Matern entweder nach dem eben beschriebenen Verfahren in Kupfer herstellte oder aber dadurch, daß man die Originalstempel in ein Metallstück, und zwar zumeist Kupfer, einpreßte, erzeugt die Aktiengesellschaft für Schriftgießerei sehr widerstandsfähige Matern dadurch, daß sie diese galvanoplastisch ganz aus Nickel herstellt.

Die Kupfermatrizen sind verhältnismäßig vergänglich, was angesichts der fortwährenden Steigerung der Leistungsfähigkeit der Gießmaschine und der dadurch bedingten rascheren Abnutzung der Matrizen schwer ins Gewicht fällt, da man gezwungen ist, eine allzu häufige Erneuerung der Matrizen vorzunehmen, was bei der

[1]) D. R. P. Nr. 137552 vom 10. Februar 1900.

langsamen Arbeitsweise im Kupferbade selbstredend viel Zeit kostet und auch mit ganz nennenswerten Unkosten verbunden ist.

Die obige Firma stellt solche Matrizen aus Nickel her und zwar in solcher Stärke, daß der Nickelniederschlag einer galvanischen Verstärkung mit anderem Metall nicht bedarf, sondern ähnlich wie die kupfernen Matern in bekannter Weise mit Zink oder Schriftmetall eingegossen werden und so direkt zum Gießen der Lettern in der Gießmaschine verwendet werden können. Die Nickelmatern besitzen begreiflicherweise eine ganz bedeutende Haltbarkeit infolge der geringen Oxydierbarkeit des Nickels und läßt sich nach einer Anzahl von Abgüssen, bei welcher die Kupfermatern schon unbrauchbar sind, noch gar keine Abnutzung konstatieren.

Betriebsverfahren.

Zum Betriebe in der Nickelgalvanoplastik dürfte sich folgende Methode eignen, obschon über das Verfahren selbst, speziell wie es die angeführte Firma ausüben will, nichts bekannt ist.

Die Kegel werden mit Zelluloidstreifen abgeblendet, weil Glas in der warmen Lösung springen würde. Das Befestigen dieser Blendestreifen wird man mit einer Auflösung von Zelluloid in Azeton bewerkstelligen.

Als Elektrolyt kann einer der angegebenen verwendet werden, die Temperatur ist auf etwa 70° C zu erhalten. Die Stromdichte darf nicht über 1,5 Amp./qdm gehen, um eine möglichst gleich starke Nickelschicht zu erhalten und die Randwucherungen hintanzuhalten; die Badspannung wird, gemäß einer Elektrodenentfernung von 15 cm, ca. 1,5—2 Volt betragen müssen. Die Expositionszeit wird ca. 150 Stunden betragen, um die Stärke von durchschnittlich 3—4 mm zu erhalten. Der Elektrolyt soll möglichst neutral gehalten sein, damit das Nickel entsprechend hart ausfällt.

Patentanspruch.

Das Verfahren ist durch folgenden Patentanspruch charakterisiert:

Auf galvanischem Wege hergestellte Nickelmatern für Schriftguß, dadurch gekennzeichnet, daß das Nickelmetall auf bekanntem Wege über dem Original in solcher Stärke niedergeschlagen wird, daß der Niederschlag unmittelbar, d. h. ohne galvanische Verstärkung durch andere Metalle, in üblicher Weise durch Umgießen mit Zink oder anderem geeigneten Metall zu einer Schriftgußmater von wesentlich erhöhter Leistungsfähigkeit verwendet werden kann.

Methode Langbeins zur Herstellung von Nickelmatern.

Langbein schlägt neuerdings vor, die Stärke des Nickelniederschlages nur auf etwa 0,1—0,25 mm zu treiben (wie dies übrigens in Amerika schon lange gehandhabt wird und vom Verf. vor mehreren Jahren in verschiedenen Betrieben eingeführt wurde), welche Stärke

nicht ausreichend sei, um den Niederschlag ohne Gefahr des Verbiegens oder Brechens vom Original abzulösen. Solche Nickelschichten müßten vielmehr verstärkt werden und zwar mit Kupfer auf galvanoplastischem Wege. Begreiflicherweise ist damit auch der Zweck erreicht, denn die sich beim Gießen verändernde Gießfläche ist hierbei ebenfalls aus Nickel und kollidiert diese jedermann zugängliche Methode nicht mit dem vorher erwähnten patentierten Verfahren.

Langbein empfiehlt ferner, um ein gutes Zusammenwachsen des Nickels mit dem „daraufgelagerten Verstärkungskupfer zu bewerkstelligen, den kleinen Kunstgriff zu gebrauchen, den Nickelniederschlag nach dem Herausnehmen aus dem Nickelgalvanoplastikbade mit Salpetersäure zu bepinseln und sofort ins saure Kupferbad zu bringen, andernfalls würde sich die Kupferverstärkung vom Nickelniederschlage loslösen. Als Bad empfiehlt Langbein eine Lösung, die der Kugelschen Zusammensetzung analog ist, und zwar:

1 l Wasser,
350 g Nickelsulfat,
180 „ Magnesiumsulfat.

Zur Ansäuerung soll Essigsäure verwendet werden und das Bad auf 90° C erwärmt werden.

Zum Isolieren sei das Umgießen des Originals mit Gips oder einem Brei aus Asbestmehl und Wasserglas oder mit Glas, Schiefer oder Holz geeignet. Verfasser kann in diesen Isoliermethoden jedoch nichts Neues erblicken, obschon diese Verfahren zum Patent angemeldet worden seien[1]).

Herstellung von Grammophonplatten.

Die genaue Wiedergabe der feinsten Zeichnungen durch Galvanoplastik hat sich die Industrie für Phonographie zunutze gemacht. Es werden zumeist nur die Negative für die Grammophone galvanoplastisch in Kupfer hergestellt, in neuerer Zeit aber auch sprechende Positivplatten für das Grammophon und Walzen für den Phonographen auf elektrolytischem Wege erzeugt. Die Manipulation ist höchst einfach; man hat nur mit möglichster Genauigkeit zu verfahren, um die feinen Eindrücke in der Wachs-Aufnahmeschicht nicht zu irritieren bezw. zu zerkratzen.

---

[1]) Dr. Georg Langbein, Handbuch der elektrolytischen (galvanischen) Metallniederschläge. V. Aufl. 1903, pag. 589.

Das Leitendmachen der besprochenen Originale.

Die Originalaufnahme wird gewöhnlich auf Wachs, auf der sogenannten Edisonmasse, gemacht und diese wird nach Umlegung mit einem Kupferleitungsdraht graphitiert und in das Schnell-Kupfer-Galvanoplastikbad eingehängt. Man arbeitet bloß mit 3—3,5 Amp./qdm, um die Knospenbildung tunlichst hintanzuhalten und die Rückseite des Niederschlages frei von Warzen zu bekommen. Demgemäß verbleiben die Wachspositive ca. 70—80 Stunden im Bade, um zu 3 mm Dicke zu gelangen. Durch Anbringung einer kreisförmigen Nute von etwa 2 mm Tiefe im Wachsoriginal wird eine Abtrennung des knospigen Randes bewerkstelligt und man kann auf einer Plandrehbank die Platten am Rande ganz glatt drehen, ohne Gefahr zu laufen, die Platte zu deformieren. Die fertigen Negative werden entweder vernickelt, wenn sie als Depotplatten zwecks mechanischer Vervielfältigung dienen sollen oder bloß von dem anhaftenden Graphitpulver befreit (durch Bürsten mit feinem Kalkmehl und Wasser), wenn von diesen Platten galvanoplastische Positivplatten hergestellt werden sollen.

Anwendung der Kathodenstrahlen zum Leitendmachen der Originale.

Es wurden alle erdenklichen Versuche angestellt, um die bei Metallplatten auftretenden Nebengeräusche durch besondere Metallisierungsmethoden zu eliminieren und soll, um eine möglichst feine Metallisierung zu erhalten, die Wirkung der Kathodenstrahlen angewendet worden sein. Die Kathodenstrahlen lenkten die Aufmerksamkeit der Phonographentechniker auf sich und zeigen ihre Wirkung darin, daß sie, geradlinig von der Kathode ausgehend, fluoreszierende Erscheinungen auf der Wand eines in sehr hohem Maße (bis ein millionstel Atmosphäre) evakuierten Glasgefäßes, auf letzteres auftreffend, hervorrufen. Man ist zur Ansicht gelangt, daß diese Strahlen durchaus keine Wellenbewegungen sind, wie andere Strahlen, sondern sehr fein verteilte Materie darstellen, welche sich von der Kathode ablöst, geradlinig fortgeschleudert wird und bei ihrem Auftreffen die sichtbaren Erscheinungen hervorruft.

Die überaus feine Verteilung von Material, welche hier zur Verfügung steht und die mit keinem mechanischen Verfahren zur Pulverisierung von festen Körpern nur annähernd verglichen werden kann, hat Edison veranlaßt, dieses Verfahren zum Ersatz des bekannten Graphitierens zu verwenden, weil sich die Graphitierung für bestimmte Zwecke als zu grob erwiesen haben soll, obgleich Graphit das feinste, den elektrischen Strom leitende Material darstellt, welches bei der Herstellung von solchen Kopien auf galvanoplastischem Wege verwendet werden kann.

Es handelte sich bei dieser Frage eines sehr feinen Pulvers um das Problem der galvanoplastischen Herstellung von Kopien von Phonographenwalzen.

An und für sich bietet dieses Verfahren für diesen Zweck keine Schwierigkeiten. Es ist verhältnismäßig leicht, eine Phonographenwalze mit einem Graphitüberzug zu versehen, diese Walze dann in ein kaltes Galvanoplastikbad zu hängen, bis der Kupferniederschlag eine Stärke von einigen Millimetern erreicht hat, alsdann die Originalwalze auszuschmelzen und in diese Metallmatrize eine neue Phonographenwalze einzugießen, deren Herausnahme trotz der Erhöhungen in der Matrize, welche den Eindrücken der Phonographenschrift entsprechen, dadurch möglich ist, daß ein beim Erkalten stark schwindendes Wachsmaterial verwendet wird.

Die auf diese Weise hergestellten Phonographenwalzen zeigten jedoch bei Erprobung sehr viel Nebengeräusch, welches darauf zurückgeführt wurde, daß das Graphitmaterial für die außerordentliche Feinheit der Phonographenschrift zu grobkörnig sei. Ein jedes Graphitkörnchen, obgleich es nur durch die stärksten Vergrößerungsgläser wahrnehmbar ist, soll groß genug sein, um eine Schwingung der Phonographenmembrane hervorzurufen, die in ihrer Gesamtheit ein summendes Geräusch abgeben.

Die Graphitierung durch die Kathodenstrahlen erwies sich nun tatsächlich als so fein, als es für den beabsichtigten Zweck erforderlich ist. Edison verwendet als Material nicht Graphit, sondern Gold. Der Überzug ist natürlich außerordentlich fein, so daß die Kosten an Gold nicht erheblich sind. Der Apparat, in welchem der Überzug der Originalwalze mit Gold geschieht, trägt im Innern eine Aufnahmevorrichtung für die Originalwalze, welche um ihre Achse drehbar ist und zwar ohne mechanische Verbindung mit außen, um die Verdünnung der Luft nicht zu beeinträchtigen, indem die Umdrehung der Walze durch magnetische Beeinflussung von außen geschieht. Indem nun die Kathodenstrahlen von einer Goldkathode auf die Walze gerichtet werden, wird diese in Umdrehung versetzt und überzieht sich allmählich mit Gold, welcher Überzug genügendes Leitungsvermögen für die Kupferabscheidung im Galvanoplastikbade besitzen soll.

Der Apparat.

Anwendung. Ob das Verfahren bereits angewendet wird, ist nicht bekannt, jedenfalls verdient das Verfahren infolge seiner Originalität Beachtung.

Sprechende Metall-positive. Es wurde auch der Vorschlag gemacht, Platten und Walzen aus Metall herzustellen und dienen hierzu die im Kupfergalvanoplastikbade hergestellten Negative als Matrizen.

Man überzieht diese mit einer Lösung von Kakaobutter in Alkohol und zwar ist die Lösung so verdünnt anzuwenden, daß mit dem Mikroskop nach Verdunsten des Alkohols keine Fettkügelchen wahrzunehmen sind. Die Ränder der Negativplatten oder Walzen werden mit einem Gummiband überzogen und es läßt sich nach Fertigstellung des Metallpositivs dieses mit einem Hornspatel abheben.

Bei der Herstellung von Phonographenpositivwalzen wird in der Weise verfahren, daß das Kupfernegativ nur ganz dünn gemacht wird, eventuell nach $^1/_4$ mm der Niederschlagsprozeß unterbrochen und dann mit einem spiralförmig gewundenen Bande aus Gummi oder durch spiralförmiges Aufpinseln eines antrocknenden und festwerdenden, widerstandsfähigen Isoliermittels versehen wird. Der Niederschlagsprozeß kann dann so lange fortgesetzt werden, bis der Metallzylinder eine genügende Festigkeit erreicht hat, um das Wachsoriginal ohne Gefahr des Deformierens des Negativs ausschmelzen zu können. In diesen Zylinder wird dann im Kupfer-, Nickel- oder Stahlgalvanoplastikbad das betreffende Material niedergeschlagen und nachdem das so erhaltene Positiv genügend dick geworden ist, wird durch Einschneiden und Abreißen des Mantels das Positiv erhalten.

Anstatt durch Galvanoplastik das Metallpositiv herzustellen, kann man auch eine harte Metallkomposition einschmelzen, welche beim Erkalten genügend stark schrumpft, um herausgenommen werden zu können. Es ist eine besondere Auswahl für die Abnahmestifte zu treffen, je nachdem Kupfer-, Nickel- oder Hartkompositionspositive zum Sprechen gebracht werden sollen. Hierauf näher einzugehen, ginge wohl über den Rahmen dieses Werkes hinaus.

Die Anwendung der Galvanoplastik in der Zahntechnik.

Die Methoden der Metalltechnik für zahntechnische Zwecke sind außerordentlich kompliziert und das Prägen von brauchbaren künstlichen Gaumen für die Zähne ist daher nur wenigen Zahntechnikern gelungen. Es konnte ferner ausschließlich nur Gold für die Metallpiècen verwendet werden, was es begreiflich erscheinen läßt, daß solch teure Stücke den ärmeren Volksklassen gar nicht zugänglich waren. Ein weiterer Umstand, der die Zahntechnik zur Galvanoplastik drängte, war der, daß es trotz aller Mühe, die

darauf verwendet wurde, nicht gelungen ist, die Metallplatten so fein auszuarbeiten, daß diese sich genau an die Feinheiten der Schleimhaut anlegt und adhäriert. Durch den galvanoplastischen Prozeß ist dies nun ohne weiteres ausführbar. Mit diesem Problem haben sich viele Zahnärzte resp. Zahntechniker beschäftigt und reichen diese Versuche in die Jahre 1840—1850 zurück, wo Dr. Vajna in Budapest die ersten Kupfermodelle galvanoplastisch herstellte. Neuere Arbeiten stammen von Dr. St. Schulhof in Pardubitz (Böhmen), von Dr. Hillischer und Dr. Wilhelm Wallisch.

Es leuchtet ein, daß aus sanitären Gründen das Kupfer für diese Zwecke sofort ausscheidet, Silber wird mitunter in stark vergoldetem Zustande angewendet, denn ohne Goldauflage wäre es unverwendbar, weil es in der Mundhöhle schwarz wird. Es kommt noch Reingold oder härtere Silber-Goldlegierungen vor, wie man solche galvanoplastisch herstellen kann, und in neuerer Zeit nach gemeinsamen Arbeiten des Verfassers mit Dr. Hillischer, das Reinnickel. Dieses Metall eignet sich infolge seiner Härte und Widerstandsfähigkeit gegen chemische Einflüsse und gegen die Vorgänge in der Mundhöhle außerordentlich für zahntechnische Zwecke.

Herstellung der Modelle.

Von dem Patienten wird entweder durch eine besondere Masse oder aber durch Gips ein Abdruck der Mundhöhle gemacht und die einzusetzenden Zähne auf einer Schablone (zumeist Wachs) festgemacht. Die Zähne werden dann durch Gips fixiert und letzterer mit warmem Wasser behandelt, wobei das Wachs abschmilzt. Der Gipsmantel wird dann vom Modell abgehoben. Nun wird alle Feuchtigkeit durch scharfe Trocknung entfernt und je nach der Art der Niederschlagsarbeit einer der folgenden Wege zum Leitendmachen des Gipses eingeschlagen. Für Kupfer- und Silbergalvanoplastik wird der Gips in bekannter Weise in einer Stearin-Paraffinmischung ausgekocht und durch Graphitierung oder mittels eines Bronze- oder Silberpulvers leitend gemacht. Bei Gold- oder Nickelgalvanoplastik wird das Gipsmodell am besten mit einer Silberlösung bestrichen und durch Einhängen in einen von Schwefelwasserstoffdämpfen erfüllten Raum zu Schwefelsilber umgewandelt. Soll Gold oder Nickel darauf niedergeschlagen werden, so überzieht man das sehr gut leitende Gipsmodell mit einem ganz hauchdünnen Kupferniederschlag und bringt es nach dem Abspülen mit reinem Wasser in das betreffende Bad. Das Nickelplastikbad wird nach Pfanhausers Vorschlag am besten 70° C warm verwendet, das Goldbad kalt.

Ebenso wie das Modell leitend gemacht wird, ebenso geschieht dies auch mit der Cramponfläche der Zähne. Dr. Stanislaus Schulhof[1]) schreibt hierüber:

Zum Zwecke der Metallisierung werden alle Zähne in einer kleinen gegenseitigen Entfernung in Gips eingebettet und zwar derart, daß nur die Cramponfläche frei herausschaut. Wird der Gips hart, so können wir mit dem Metallisieren anfangen. Zu diesem Zwecke dient eine besondere Metallisierungsflüssigkeit, mit welcher die ganze Cramponfläche bepinselt wird. Dann wird das Ganze über einer kleinen Spirituslampe erwärmt (dasselbe wie beim Löten). Ist es ziemlich heiß, dann legt man es auf ein Stück Kohle, bläst mit dem Lötrohr darauf und die Reduktion des Metallsalzes erfogt rasch. Die Zähne sind somit metallisiert und werden langsam abgekühlt. Nun werden die Zähne herausgenommen, vermittelst des Gipsmantels am Gipsmodell befestigt, beides mit einem Bindfaden zusammengehalten und das Ganze mit einem Kupferdraht armiert. Der Draht muß mit seinem blank geschabten Ende die metallisierte Gipsfläche berühren, mit dem anderen Ende wird es an der Kathodenstange des Bades befestigt.

Silberplastik für die Metallteile.

Dr. St. Schulhof stellt die Metallgaumen mittels Silbergalvanoplastik her und verwendet als Elektrolyt:

1 Liter Wasser,
50 g Feinsilber als Cyansilber,
100—200 g Cyankalium.

Er arbeitet mit der Badspannung von 1 Volt und einer Stromdichte von 0,5 Amp. (wohl etwas hoch!). In diesem Bade verweilen die metallisierten Modelle 6—8 Stunden und können die Silberniederschläge nach dieser Zeit von den Modellen abgelöst werden. Die Ränder, sowie alles Überflüssige an Metall wird mit der Säge entfernt und die Vertiefungen zwischen und hinter den Crampons mit einer leicht schmelzbaren Metalllegierung ausgefüllt. Dr. St. Schulhof gibt folgende chronologische Reihenfolge der einzelnen Arbeiten an:

Reihenfolge der Handgriffe nach Dr. St. Schulhof.

1. Es wird Abdruck genommen, modelliert, dann werden die Zähne angepaßt, im Munde ausprobiert und mit einem Gipsmantel am Modell befestigt.

2. Der Gipsmantel wird vom Modell abgehoben und beides im Ofen getrocknet.

3. Inzwischen werden die Zähne metallisiert.

[1]) Deutsche Monatsschrift für Zahnheilkunde. XX. Augustheft.

4. Nach dem Austrocknen werden mit einem Bleistift die Grenzen der Platte vorgezeichnet und das Modell samt dem Mantel in einen Topf mit geschmolzenem Stearin getaucht.

5. Sobald das Stearin fest ist, wird das Modell innerhalb der vorgezeichneten Grenzen mit Asphaltlack bepinselt, sodann mit Metallisierpulver tüchtig bepudert. Darauf wird der Mantel samt den Zähnen angebunden.

6. Jetzt wird an das Modell ein etwa 15 cm langer Zuleitungsdraht befestigt und das Ganze

7. entfettet und gebadet.

8. Aus dem Wasserbade kommt es sofort in das galvanoplastische Silberbad, wo es an der Kathode befestigt wird. Es ist sehr praktisch, zu der Befestigung besondere, dazu bestimmte Klemmen zu verwenden, um das Modell, besonders im Anfange zu bewegen und dasselbe, wenn es uns einfällt, besichtigen zu können. Vermittelst einer ähnlichen Klemme ist auch die Silberanode befestigt.

9. Dann wird die Anode beobachtet, ob sie schwarz wird (wenig Cyankalium) oder silberweiß verbleibt (zu viel Cyankalium).

10. Es wird auch die Umgebung des Modelles sowie der Anode beobachtet. Es sprudeln in ihrer Umgebung heftig die Luftblasen empor, dann haben wir einen zu starken Strom, und es muß durch den Stromregulator ein größerer Widerstand eingeschaltet werden.

11. Es wird das Modell beobachtet. Ist der Niederschlag grobkörnig, so haben wir einen zu starken Strom, ist derselbe pulverig, dann haben wir einen zu schwachen Strom. Falls sich die metallisierte Fläche innerhalb zehn Minuten mit einem Niederschlage nicht bedeckt, dann haben wir überhaupt keinen Strom, was an dem Ampèremeter zu sehen ist, dessen Zeiger gar nicht abgelenkt wird.

12. Es wird der Zeiger des Ampèremeters abgelenkt, und es bildet sich doch kein Niederschlag — dann haben wir schlecht gereinigt und entfettet.

13. Vor dem Einlegen des Modelles in das Silberbad müssen wir die Oberfläche der künftigen Platte abschätzen. Soll sie etwa 10 cm² groß sein, dann müssen auch

a) von der Anodenplatte 10 cm² in das Bad eintauchen,

b) die Stromstärke auf 0,05 eingehalten werden.

14. Nach sechs bis acht Stunden wird das Modell herausgenommen, die neue Platte von dem Modelle vorsichtig abgehoben, der Überfluß abgesägt, die Oberfläche etwas geschabt, geebnet.

15. Nun werden die Vertiefungen hinter den Zähnen mit einer leichtflüssigen Zinnlegierung (126°) ausgefüllt, eventuell auch Klammern (Klavierdraht) zurecht gebogen und mit dieser Legierung befestigt. Zu beiden Zwecken wird die Prothese eingegipst, so zwar, daß die Lingualfläche der Platte vom Gips vollständig frei bleibt. Nach dem Erhärten des Gipses wird das Ganze über einer kleinen Spiritusflamme erwärmt. Die Stelle, wohin die Legierung kommt, wird mit Lötwasser benetzt, Stückchen von der Legierung werden darauf gegeben und mit einem Lötkolben oder mit einer schwachen Lötflamme geschmolzen. Durch dieses kleine Erwärmen wird die Platte nicht weich.

16. Dann wird die Platte von dem anhaftenden Gips befreit, entfettet und die anhaftenden Oxyden entfernt.

17. Darauf wird sie eventuell am alten Modell befestigt, oder auch ohne Modell, wenn man nur dafür Sorge trägt, daß sich an der Gaumenseite kein Niederschlag ansetzt, in das Silberbad zum zweiten Male eingehängt und der oben besprochenen Stromwirkung ausgesetzt.

18. Nach drei bis vier Stunden wird alles aus dem Bade herausgenommen und die Deckschicht ist fertig.

19. Dann wird die Platte nochmals bearbeitet, geschabt, gefeilt, geglättet und poliert, sodann

20. wenn der Patient bei der Hand ist (sehr vorteilhaft), im Munde befestigt und eventuelle Fehler ausgebessert.

21. Das Stück wird entfettet, im Wasser gebadet und in

22. das Kupferbad eingehängt. Alle Vorsichtsmaßregeln, die Stromstärke und Stromspannung betreffend, streng beobachtet.

23. Nach einigen Minuten wird das Stück herausgenommen und der Niederschlag mit der Pinselkratzbürste gekratzt, wodurch

a) eine metallisch-glänzende Fläche erzielt wird,

b) oder der Niederschlag abgekratzt wird, was auf ein fehlerhaftes Vorgehen deutet (Unreinlichkeit, schwacher Niederschlag, schwacher Strom usw.).

24. Das Stück wird gebadet, verquickt (nicht unbedingt notwendig), nochmals gebadet und in das

25. Goldbad eingehängt. Da die nötige Stromspannung 4 Volt beträgt, werden drei Bunsenelemente auf Stromspannung verbunden (Zink mit Kohle, Zink mit Kohle, Zink mit Kohle) und alle sonstigen Vorsichtsmaßregln der Stromstärke streng beobachtet.

26. Während des Vergoldens wird das Stück herausgenommen und durch das Kratzen die Solidität des Niederschlages geprüft.

27. Das Goldbad dauert volle zwei Stunden, dann wird das Stück herausgenommen,

28. nochmals gekratzt und zuletzt

29. mit einem Polierstahl poliert. Das Stück ist gebrauchsfähig.

30. Die ganze Manipulation dauert:

1., je nach dem Falle,	1—3	Stunden,
2., 3.	2	"
4., 5., 6.	1	"
7. bis 13.	6—8	"
14.	1	"
15.	1	"
16., 17., 18.	3—4	"
19., 20.	2	"
21., 22., 23., 24. . . .	0,5	"
25., 26., 27.	2	"
28., 29.	0,5	"
Zusammen	ca. 24	Stunden.

Ornamental-Galvanoplastik.

Hierüber ist nach dem unter Abformen usw. Gesagten nur noch wenig hinzuzufügen. Monumentale oder figurale Objekte, welche in Teilformen zum galvanoplastischen Prozesse gelangen, werden nach erfolgtem Niederschlag montiert, d. h. zusammengesetzt. Die Teilstücke werden je nach Größe 0,5 — 3 mm stark hergestellt, an den Rändern beschnitten und entweder vor oder nach der Randbearbeitung ausgeschwemmt. Hierzu bedient man sich einer Bunsenflamme, mit welcher das vorher mittels Lötwasser gereinigte Kupferstück erwärmt wird. Um ein Verziehen der Teile zu vermeiden, werden sie auf einer Holzkohlenunterlage auch von der Bildseite her erwärmt. Je nachdem man hart oder weich ausschwemmt, bedient man sich der Zinnfolie resp. des Zinnlotes oder des Hartlotes normaler Zusammensetzung. Zweck dieses Ausschwemmens ist, die galvanoplastische Reproduktion gegen mechanische Beanspruchungen widerstandsfähiger zu machen und ist aus diesem Grunde das Ausschwemmen mit Hartlot vorzuziehen. Die Auflage von diesem Lotmetall wird nur so weit getrieben, daß die Rauheiten auf der Niederschlagsseite ausgeglichen werden und können die einzelnen Teile sofort montiert werden. Für gewöhnlich werden die Teilstücke zusammengelötet, bei welcher Arbeit bei figuralen Stücken unbedingt ein Bildhauer zugegen sein muß, um die Formen des

Ausschwemmen der Kupferniederschläge.

Originales genau wieder zu erreichen. Die Lötstellen werden befeilt und das ganze Stück in einem cyankalischen Kupferbade nach vorheriger Entfettung mit Kalkbrei oder Benzin überkupfert. Die Überkupferung im sauren Kupferplastikbade ist nicht ratsam, weil dadurch die Feinheiten infolge der größeren Kupferauflage verloren gehen, der Niederschlag überdies matt ausfällt. Der Kupferniederschlag aus dem cyankalischen Kupferbade hingegen fällt glänzend aus, das Bad streut recht gut in Hohlräume, Unterscheidungen usw., wo die Lötstellen mit Vorliebe angebracht werden, und die Auflage, die nur den Zweck hat, alle Lötstellen zu überkupfern, fällt fast überall gleich stark aus. Verfasser empfiehlt für diese Überkupferung folgendes Bad[1]):

1 l Wasser,
10 g kohlensaures Natron, kalz.,
20 g schwefelsaures Natron, kalz.,
20 g saures schwefligsaures Natron,
30 g Cyankupferkalium,
1 g Cyankalium.

Badspannung bei 15 cm Elektrodenentfernung . .	2,7 Volt,
Änderung der Badspannung für je 5 cm Änderung der Elektrodenentfernung	0,26 Volt,
Stromdichte	0,3 Amp.,
Badtemperatur	15—20° C,
Konzentration	7¾° Bé,
Spez. Badwiderstand	1,75 Ohm,
Temperaturkoeffizient	0,0184,
Stromausbeute	81 %,
Theoretische Niederschlagsmenge pro Amp.-Std. .	2,362 g.

Die Stärke des Niederschlages bei der angegebenen Stromdichte ist 0,00644 mm per 1 Stunde.

Bei der Bereitung eines Elektrolyten ist folgender Weg einzuschlagen:

Das kohlensaure und schwefelsaure Natron ist zuerst zu lösen und zwar in heißem Wasser. Nun löst man das saure schwefligsaure Natron und gießt es in die in der Wanne befindliche Lösung der beiden ersten Salze langsam ein, rührt fleißig um, bis das Aufbrausen aufgehört hat. Zum Schlusse bringt man die Lösung

---

[1]) Wilh. Pfanhauser, Elektroplattierung, Galvanoplastik und Metallpolierung, 4. Aufl. 1900, pag. 332.

des Cyankupferkaliums und des Cyankaliums in die Wanne und läßt den Elektrolyten abkühlen.

Als Anoden eignen sich die elektrolytisch hergestellten am besten, weil sie infolge ihrer großen Oberfläche am leichtesten Metall abgeben können, und man wählt die Anodenfläche annähernd ebenso groß wie die Warenfläche. Über die Erscheinungen beim Arbeiten, über Regeneration dieses Elektrolyten usw. vergl. Wilh. Pfanhauser, Elektroplattierung usw.

Erzielung leicht bearbeitbarer Montierstellen nach Köke.

Um das mühsame Zurechtsägen der Ränder, was viel Zeit und Aufmerksamkeit erfordert, zu vermeiden, wird von Wilh. Köke folgendes Verfahren empfohlen.

Die in Wachs geformten Teilstücke werden auf der Wachsform abgeblendet, um die Randknospen zu vermeiden, und das betreffende Stück kann sofort aus dem Bade mit einer glatten Montierstelle erhalten werden.

Bei komplizierten Konturen führt Köke diese Abblendung dadurch aus, daß er auf die Wachsform ein Guttaperchahäutchen aufklebt und mit einem warmen Messer dieses Häutchen der Kontur entsprechend so ausschneidet, daß ein ca. 1—2 mm breiter schirmartiger Rand übrig bleibt, welcher die Stromlinien veranlaßt, in der in Fig. 35 gezeichneten Richtung zu verlaufen.



Fig. 35.

Verfasser hat selbst solcherart hergestellte Stücke gesehen, bei welchen die Ränder vollkommen knospenfrei und glatt waren, als ob sie befeilt worden wären.

Betreffs der Färbungen auf galvanoplastisch reproduzierten Kunstgegenständen, sogenannte Patinierungen, verweise ich auf das sehr ausführliche Spezialwerk von Georg Buchner, Die Metallfärbung und deren Ausführung, V. Auflage 1901.

Galvanoplastische Überzüge auf Nichtleitern.

Ich habe bereits besprochen, wie man Nichtleiter für den galvanoplastischen Prozeß vorbereitet, und füge ich noch hinzu, daß man für besondere Fälle der Überzugsgalvanoplastik verschiedene Methoden zum Leitendmachen ersonnen hat, bezw. alte, bekannte Verfahren zweckentsprechend modifiziert hat. Eine der meist verbreiteten Arbeiten auf diesem Gebiete ist die Metallisierung von Figuren usw. aus Ton, Gips, Terrakotta u. ä.

Solche Objekte, wenn sie größer dimensioniert sind, werden in einem Trockenofen getrocknet, um sämtliche Feuchtigkeit aus den Poren zu entfernen, und werden in noch warmem Zustande mit geschmolzenem Wachs oder einer Mischung von Stearin und Paraffin überpinselt. Auch die Bepinselung mit Guttapercha in flüssigem Zustande ist gebräuchlich, und werden die Stücke, an welche an geeigneten Stellen Stromzuleitungsdrähte angebracht wurden, nach einer der bekannten Methoden entweder durch Graphitierung oder Bronzierung oder auf chemischem Wege leitend gemacht.

Beim Niederschlagen auf stärker profilierte Objekte achte man darauf, daß nicht mit zu hoher Stromdichte gearbeitet wird, um nicht einen rauhen, warzigen Niederschlag zu erhalten. Man arbeitet gewöhnlich im sauren Kupfergalvanoplastikbade bei etwa 0,5 Volt. Es liegt jedoch kein Grund vor, gerade für diese Zwecke von dem modernen Dynamobetrieb der Galvanoplastik auf den Betrieb mit Zellenapparaten zurückzugreifen.[1]) Wenn anstatt der Zinke im Zellenapparat nur Eisen verwendet wird, so sinkt damit die Klemmenspannung dieser galvanischen Kombination, was aber gleichbedeutend ist mit einer durch geeignete Badstromregulatoren reduzierten Badspannung aus einem mit Dynamomaschine gespeisten Netz.

Größere Figuren, Büsten, Vasen u. dgl., welche auch eine stärkere Kupferauflage erhalten müssen, werden nachträglich ziseliert, um die Feinheiten des Gipses usw. auch im Kupferüberzug wieder zu erhalten. Sehr häufig werden solche Figuren, nachdem sie gekratzt wurden, grün oder braun patiniert, wodurch sie das Aussehen alter Bronzen gewinnen, daher auch den Namen „Galvanobronzen" führen.

Metallisieren von Pflanzen, Geweben u. ä.

Auf diese Weise werden Pflanzen, feine Stoffe, Gewebe, Spitzen, Schirm- und Stockgriffe usw. galvanoplastisch überkupfert oder übersilbert. Solch ganz feine Objekte werden entweder in heißes Paraffin getaucht und überschüssiges Paraffin durch Pressen zwischen Filtrierpapier entfernt, oder aber man überstreicht sie mit einem klebrigen Isoliermittel oder mit Kollodium und metallisiert auf chemischem Wege.

Spezielle Anwendungen von Überkupferung.

Schließlich werden auch große Objekte, wie Eisenwalzen, Rohre, selbst Geschützrohre aus Stahl überkupfert, nachdem sie

---

[1]) Vgl. Dr. Georg Langbein, Handbuch usw., V. Aufl. 1903, pag. 576.

vorher im cyankalischen Kupferbade gedeckt wurden. Es kommen besonders solche Rohre dabei in Betracht, welche den Einflüssen von Kühlflüssigkeiten ausgesetzt sind.

Die Elmore-Gesellschaft in Schladern a. d. Sieg überkupfert galvanoplastisch Stahl- und Eisenwalzen 1—10 mm stark, und verweise ich diesbezüglich auf meine Monographie: „Die Herstellung von Metallgegenständen auf elektrolytischem Wege und die Elektrogravüre“.

Tabelle über thermochemische Werte.

Name der Verbindung	Thermochemische Beziehung.
Ammoniak	$(N, H_3) = + 11896$
Chlorkalk	$(K, Cl) = + 105610$
Eisenchlorid	$(Fe_2, Cl_6, aq) = + 255420$
Eisenchlorür	$(Fe, Cl_2, aq) = + 99950$
Ferrosulfat	$(Fe, O, SO_3, aq) = + 93200$
Ferrisulfat	$(Fe_2, O_3, 3SO_3, aq) = + 224880$
Glaubersalz	$(Na_2, O, SO_3, aq) = + 186640$
Goldchlorid	$(Au, Cl_3, aq) = + 27270$
Kalilauge	$(K, O, H) = + 105610$
Kaliumsulfat	$(K_2, O, SO_3, aq) = + 195850$
Kochsalz	$(Na, Cl) = + 97690$
Kobaltsulfat	$(Co, O, SO_3, aq) = + 88070$
Kupferchlorid	$(Cu, Cl_2, aq) = + 65750$
Kupferchlorür	$(Cu_2, Cl_2, aq) = + 62710$
Kupfernitrat	$(Cu, O, N_2 O_5, aq) = + 52410$
Kupfersulfat	$(Cu, O, SO_3, aq) = + 55960$
Natronlauge	$(Na, O, H) = + 102030$
Nickelchlorid	$(Ni, Cl_2, aq) = + 93700$
Nickelsulfat	$(Ni, O, SO_3, aq) = + 86950$
Salpetersäure	$(N, O_3, H) = + 41510$
Salzsäure	$(H, Cl) = + 22000$
Schwefelsäure	$(S, O_4, H_2) = + 192910$
Silbernitrat	$(Ag_2, O, N_2 O_5, aq) = + 16780$
Wasser	$(H_2, O) = + 68360$
Zinkvitriol	$(Zn, O, SO_3, aq) = + 106090$
Zinnchlorid	$(Sn, Cl_4, aq) = + 157160$
Zinnchlorür	$(Sn, Cl_2, aq) = + 81140$

Tabelle der Niederschlagsmengen und spez. Gewichte der wichtigsten Metalle.

Metallverbindung	1 Ampère pro Stunde schlägt nieder g	Spez. Gewicht des ausgeschiedenen Metalls
Kupferoxydsalze	1,186	8,9
Kupferoxydulsalze	2,372	8,9
Ferrosalze	1,045	7,8
Ferrisalze	0,696	7,8
Nickeloxydulsalze	1,095	8,8
Bleisalze	3,859	11,4
Zinksalze	1,219	7,0
Zinnoxydulsalze	2,206	7,3
Zinnoxydsalze	1,103	7,3
Kobaltoxydulsalze	1,099	8,5
Silbersalze	4,025	10,5
Goldoxydsalze	2,451	19,5
Goldoxydulsalze	3,677	19,5

Atomgewichte der wichtigsten Elemente.

Element	Atomgewicht	Element	Atomgewicht	Element	Atomgewicht	Element	Atomgewicht	Element	Atomgewicht
Al	27,1	Di	145	La	138	Rb	85,4	Ti	48,1
Sb	120	Fe	55,9	Li	7,03	Ru	101,7	U	239,5
As	75	Er	166	Mg	24,36	O	16	V	51,2
Ba	137,4	Fl	19	Mn	55	Sc	44,1	H	1,01
Be	9,1	Ga	70	Mo	96	S	32,06	Bi	208,5
Pb	206,9	Gl	72	Na	23,05	Se	79,1	W	184
B	11	Au	197,2	Ni	58,7	Ag	107,93	Y	89
Br	79,96	Jn	114	Nb	94	Si	28,4	Zn	65,4
Cd	112,4	J	126,85	Os	191	N	14,04	Sn	118,5
Cs	133	Jr	193	Pd	106	Sr	87,6	Zr	90,7
Ca	40,1	K	39,15	P	31	Ta	183		
Ce	140	Co	59	Pt	194,8	Te	127,6		
Cl	35,45	C	12	Hg	200,3	Tl	204,1		
Cr	52,1	Cu	63,6	Rh	103	Th	232,5		

Draht-Tabelle.

Durchmesser in mm	Querschnitt in qmm	Gewicht von 1 km in kg	Widerstände von 100 m in Ohm	Durchmesser in mm	Querschnitt in qmm	Gewicht von 1 km in kg	Widerstände von 100 m in Ohm
0,1	0,008	0,069	212,892	3,60	10,18	90,2	0,16450
0,2	0,031	0,279	53,298	3,70	10,75	95,6	0,15604
0,3	0,071	0,629	23,688	3,80	11,34	100,8	0,14758
0,4	0,126	1,118	13,348	3,90	11,95	106,2	0,14006
0,5	0,196	1,745	7,545	4,00	12,57	111,8	0,13348
0,6	0,283	2,52	5,922	4,10	13,20	117,8	0,12690
0,7	0,385	3,41	4,352	4,20	13,85	123,4	0,12032
0,8	0,503	4,47	3,328	4,30	14,52	129,2	0,11468
0,9	0,636	5,67	2,632	4,40	15,20	135,6	0,10998
1,00	0,785	6,98	2,128	4,50	15,90	141,3	0,10528
1,05	0,860	7,69	1,922	4,60	16,62	148,1	0,10058
1,10	0,950	8,42	1,765	4,70	17,35	154,1	0,09682
1,15	1,041	9,20	1,607	4,80	18,10	161,0	0,09212
1,20	1,131	10,02	1,48	4,90	18,86	168,0	0,08836
1,25	1,229	10,88	1,36	5,0	19,64	174,5	0,07545
1,30	1,327	11,79	1,28	5,5	23,76	212	0,07050
1,35	1,431	12,70	1,166	6,0	28,27	252	0,05922
1,40	1,539	13,64	1,081	6,5	33,18	294	0,05038
1,45	1,631	14,63	1,017	7,0	38,14	341	0,04352
1,50	1,767	15,67	0,949	7,5	44,18	392	0,03788
1,55	1,887	16,80	0,864	8,0	50,27	447	0,03328
1,60	2,011	17,90	0,8272	8,5	56,74	505	0,02952
1,65	2,138	19,05	0,7802	9,0	63,62	567	0,02632
1,70	2,270	20,20	0,7332	9,5	70,88	629	0,02359
1,75	2,405	21,43	0,6956	10,0	78,55	698	0,02124
1,80	2,544	22,65	0,6580	10,4	85	756	0,0196
1,85	2,688	23,86	0,6204	10,7	90	801	0,0185
1,90	2,835	25,24	0,5922	11,0	95	845,5	0,0176
1,95	2,982	26,85	0,5612	11,3	100	890	0,0166
2,00	3,142	27,90	0,53298	11,8	110	979	0,0152
2,10	3,464	30,80	0,4794	12,35	120	1068	0,0139
2,20	3,976	33,80	0,4418	12,87	130	1137	0,0128
2,30	4,155	36,90	0,4042	13,35	140	1246	0,0119
2,40	4,524	40,30	0,3666	13,81	150	1335	0,0111
2,50	4,909	43,60	0,34028	14,27	160	1424	0,0104
2,60	5,309	47,30	0,3196	14,7	170	1513	0,0098
2,70	5,726	51,00	0,2914	15,15	180	1602	0,00927
2,80	6,158	54,80	0,2726	15,5	190	1691	0,0088
2,90	6,605	58,9	0,2538	15,95	200	1780	0,00835
3,00	7,069	62,9	0,23688	16,7	220	1958	0,00760
3,10	7,548	67,1	0,22090	17,5	240	2136	0,00695
3,20	8,043	71,6	0,20774	18,2	260	2314	0,00641
3,30	8,553	76,1	0,19552	18,9	280	2492	0,00596
3,40	9,08	80,8	0,18424	19,5	300	2670	0,00556
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]				

Spezifischer Widerstand einiger in der Galvanotechnik häufig angewandter Elektrolyte.

(Nach Wiedemann, Kohlrausch, Nieppoldt, Grotrian und Becquerel.)

Es bedeutet *Ws* den Widerstand einer Säule von 1 cm Länge und 1 qdm Querschnitt in Ohm bei 18° C.

Salze	proz. Lösg.	*Ws*
KCl	5	1,46
	15	0,49
	25	0,36
$NaCl$	5	1,50
	15	0,60
	25	0,47
$CaCl_2$	5	1,57
	15	0,67
	25	0,56
	30	0,60
$MgCl_2$	5	1,47
	20	0,72
	30	0,95
KCN	3,25	1,91
	6,5	0,98
KNO_3	5	2,21
	15	0,84
	20	0,66
NH_4NO_3	5	1,70
	10	0,90
	30	0,35
	50	0,24
$NaNO_3$	5	2,31
	10	1,29
	30	0,62

Salze	proz. Lösg.	*Ws*
$AgNO_3$	5	3,94
	20	1,16
	40	0,64
	60	0,48
K_2SO_4	5	2,12
	10	1,17
$(NH_4)_2SO_4$	5	1,82
	20	0,56
	30	0,44
Na_2SO_4	5	2,46
	15	1,13
$MgSO_4$	5	3,82
	15	2,00
	25	2,42
K_2CO_3	5	1,70
	20	0,57
	40	0,46
	50	0,68
Na_2CO_3	5	2,23
	15	1,20
KOH	4,2	0,68
	8,4	0,37
	25	0,18
	33,6	0,19
	42	0,23
$NaOH$	5	0,51
	15	0,29
	20	0,30
	40	0,86

Spezifischer Widerstand eines Flüssigkeitswürfels von 1 cm Seitenlänge in Ohm bei 18° C.

$1000\,\eta$ (m)	H_2SO_4	$CuSO_4$	$1000\,\eta$ (m)	H_2SO_4	$CuSO_4$
0,001	277,0	1000,0	0,1	4,444	22,2
0,002	143,0	527,0	0,2	2,337	12,8
0,005	58,8	244,0	0,3	1,587	9,35
			0,5	0,976	6,49
0,01	32,2	139,0	1,0	0,504	3,875
0,02	17,5	76,9	2,0	0,273	2,497
0,03	12,2	58,8	3,0	0,199	2,083
0,05	7,87	38,5	5,0	0,148	
			10,0	0,143	

Gewichte der Kupferniederschläge aus den sauren Galvanoplastikbädern.

Angewandte Stromdichte	Gewicht eines qdm Niederschlages in Gramm nach			
	1 Stunde	2 Stunden	5 Stunden	10 Stunden
0,5	0,59	1,18	2,96	5,92
0,75	0,89	1,78	4,44	8,87
1,00	1,18	2,36	5,92	11,84
1,25	1,48	2,96	7,40	14,80
1,50	1,78	3,56	8,88	17,76
1,75	2,07	4,14	10,37	20,74
2,00	2,37	4,74	11,85	23,70
2,25	2,67	5,34	13,33	26,65
2,50	2,96	5,92	14,80	29,60
2,75	3,26	6,52	16,28	32,55
3,00	3,55	7,10	17,75	35,50
3,5	4,15	8,30	20,75	41,50
4,0	4,74	9,48	23,70	47,40
4,5	5,32	10,64	26,60	53,20
5,0	5,90	11,80	29,50	59,00
5,5	6,50	13,00	32,50	65,00
6,0	7,10	14,20	35,50	71,00
6,5	7,70	15,40	38,50	77,00
7,0	8,30	16,60	41,50	83,00
7,5	8,90	17,80	44,50	89,00
8,0	9,45	18,90	47,25	94,50
8,5	10,05	20,10	50,25	100,50
9,0	10,70	21,40	53,50	107,00
9,5	11,25	22,50	56,25	112,50
10,0	11,80	23,60	58,00	118,00

Gewicht der Nickelniederschläge bei einer Stromausbeute von 100 Prozent.

Angewandte Stromdichte	Gewicht eines qdm Niederschlages in Gramm nach			
	1 Stunde	2 Stunden	5 Stunden	10 Stunden
0,5	0,548	1,096	2,740	5,48
0,75	0,821	1,642	4,105	8,21
1,00	1,095	2,190	5,475	10,95
1,25	1,369	2,738	6,845	13,69
1,50	1,643	3,286	8.215	16,43
1,75	1,916	3,832	9,580	19,16
2,00	2,190	4,380	10,950	21,90
2,25	2,464	4,928	12,320	24,64
2,50	2,738	5,476	13,690	27,38
2,75	3,011	6,022	15,055	30,11
3,00	3,286	6,572	16,430	32,86
3,5	3,834	7,668	19,170	38,34
4,0	4,380	8,760	21,900	43,80
4,5	4,928	9,856	24,640	49,28
5,0	5,476	10,952	27,380	54,76
5,5	6,024	12,048	30,120	60,24
6,0	6,572	13,144	32,860	65,72
6,5	7,120	14,240	35,600	71,20
7,0	7,668	15,336	38,340	76,68
7,5	8,216	16,432	41,080	82,16
8,0	8,760	17,520	43,800	87,60
8,5	9,308	18,616	46,540	93,08
9,0	9,856	19,712	49,280	98,56
9,5	10,404	20,808	52,020	104,04
10,0	10,952	21,904	54,760	109,52

Gewicht der Eisenniederschläge bei einer Stromausbeute von 100 Prozent.

Angewandte Stromdichte	Gewicht eines qdm Niederschlages in Gramm nach			
	1 Stunde	2 Stunden	5 Stunden	10 Stunden
0,25	0,461	0,922	2,305	4,61
0,50	0,527	1,054	2,635	5,27
0,75	0,784	1,568	3,920	7,88
1,00	1,045	2,090	5,225	10,45
1,25	1,306	2,612	6,530	13,06
1,50	1,572	3,144	7,860	15,72
1,75	1,829	3,658	9,145	18,29
2,00	2,090	4,180	10,450	20,90
2,25	2,351	4,702	11,755	23,51
2,50	2,612	5,224	13,060	26,12
2,75	2,874	5,748	14,370	28,74
3,00	3,144	6,288	15,720	31,44
3,5	3,671	7,342	18,355	36,71
4,0	4,180	8,360	20,600	41,80
4,5	4,707	9,414	23,535	47,07
5,0	5,224	10,448	26,120	52,24
5,5	5,751	11,502	28,755	57,51
6,0	6,288	12,576	31,440	62,88
6,5	6,815	13,630	30,075	68,15
7,0	7,342	14,684	36,710	73,42
7,5	7,869	15,738	39,345	78,69
8,0	8,360	16,720	41,800	83,60
8,5	8,887	17,774	44,435	88,87
9,0	9,414	18,828	47,070	94,14
9,5	9,941	19,882	49,705	99,41
10,0	10,448	20,896	52,440	104,48

Autoren-Register.

Buchdruckerei des Waisenhauses in Halle a. S.